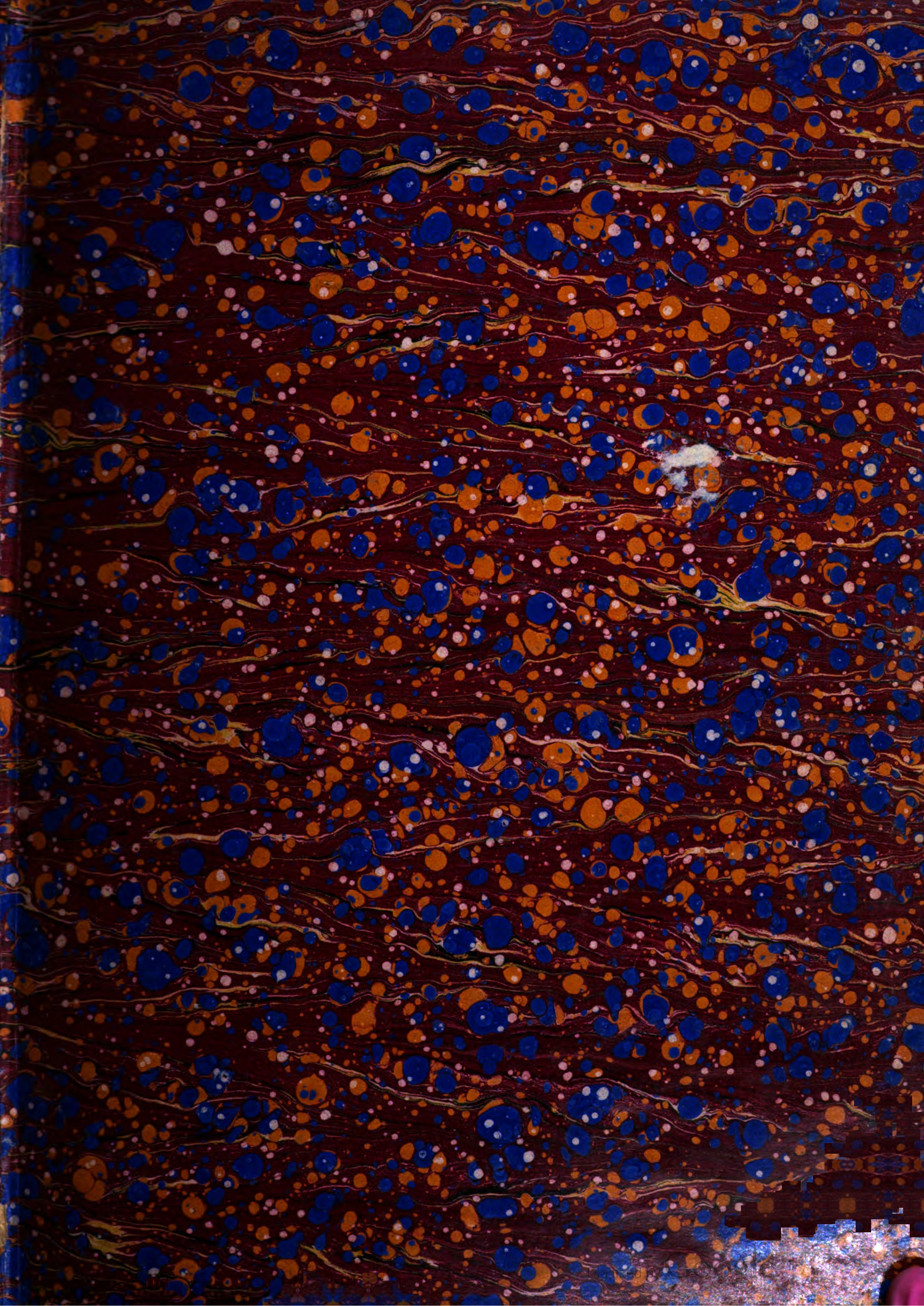





Stanford University Libraries
3 6105 002 132 541





Zeitschrift

für

Elektrochemie.

Herausgegeben

im Jahre 1900 von

Prof. Dr. **W. Nernst**-Göttingen und Prof. Dr. **W. Borchers**-Aachen

seit dem Jahre 1901 von der

Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. **R. Abegg**-Breslau.

Siebenter Jahrgang.
1900—1901.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 1. 5. Juli 1900. VII. Jahrgang.

ÜBER DISKONTINUIERLICHE UND KONTINUIERLICHE CARBIDÖFEN.

Von Dr. *O. Frölich.*

H. Birger Carlson hat in der Zeitschrift für Elektrochemie Nr. 32 und 33 (Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation, IV. Jahrgang, Nr. 1, vergleiche auch III. Jahrgang, Nr. 47 und 48) eine ausführliche Vergleichung der elektrischen Oefen, welche zur Herstellung von Calciumcarbid teils in diskontinuierlicher, teils in kontinuierlicher Arbeitsweise dienen, veröffentlicht. Diesem Aufsatz muss das Verdienst zuerkannt werden, dass durch denselben die behandelte Frage in helleres Licht gerückt wurde und dass die physikalischen Konstanten, auf welchen die Beurteilung dieser Oefen beruhen muss, wohl in sorgfältigerer Weise, als bisher, beziffert wurden. Diese Arbeit ruft jedoch andererseits bei dem Verfasser dieses, sowie gewiss auch bei anderen Carbidtechnikern soviel Widerspruch hervor, dass es schwierig wird, auf dieselbe zu erwidern, ohne die Spalten dieser Zeitschrift über Gebühr in Anspruch zu nehmen.

Ich möchte mich daher im folgenden darauf beschränken, nur auf die wichtigeren Behauptungen des Herrn Carlson einzugehen, dieselben jedoch etwas eingehender zu behandeln.

Zunächst gebe ich Herrn Carlson gern zu, dass er die kontinuierlichen Oefen, namentlich diejenigen der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt, aus längerer Erfahrung gründlich kennt, kann ihm jedoch den Vorwurf nicht ersparen, dass er über die kontinuierlichen Oefen, gegen welche sein Artikel eigentlich gerichtet ist, keine eigenen Erfahrungen besitzt, sondern auf Beschreibungen und Aeusserungen Dritter angewiesen ist.

Nun ist es ja allerdings einem Techniker schwierig, in die Anlagen der Konkurrenten einzudringen und sich ein selbständiges Urteil zu verschaffen; dieser Umstand sollte jedoch bei der Vergleichung der eigenen und der fremden Apparate zu erhöhter Vorsicht auffordern, weil es nicht möglich ist, einen Apparat ohne eingehende Kenntnis desselben gerecht zu beurteilen. Dieser Umstand hat demnach zur Folge, dass seine Beurteilung der kontinuierlichen Oefen in wesentlichen Punkten ungerecht ausfällt, wie ich zeigen werde.

Andererseits möchte ich darauf hinweisen, dass die elektrometallurgische Abteilung der Firma Siemens & Halske, welche ich leite, seit einer Reihe von Jahren sowohl mit diskontinuierlichen, als mit kontinuierlichen Oefen arbeitet und nach zwei diskontinuierlichen und einem kontinuierlichen System Anlagen errichtet, so dass ich für beide Systeme ein auf eigene Arbeit gegründetes Urteil in Anspruch nehmen darf.

Was die Beobachtungen betrifft, auf welche, ausser auf Berechnungen, die Vergleichung der verschiedenen Oefen, wenigstens soweit es angängig ist, begründet werden sollte, so beschränkt sich Herr Carlson auf eine unvollständige Angabe über die Temperatur der Tiegelwand des Frankfurter Ofens.

Ferner enthält sein Artikel keine Berechnungen nach der Theorie der Wärmeleitung, obwohl solche, wie ich zeigen werde, gerade wegen des Mangels an Beobachtungen mit Vorteil herangezogen werden können. —

Um den Leser in die Frage einzuführen, möchte ich zunächst möglichst kurz, und ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu machen, einige diskontinuierliche und kontinuierliche Oefen beschreiben.

Die diskontinuierlichen Oefen bilden meist Modifikationen des elektrischen Ofens von Will. Siemens, siehe Fig. 1. Derselbe besteht im wesentlichen aus einer vertikalen, beweglichen, oberen Elektrode (Stange) *O* und einem als untere Elektrode dienenden Graphittiegel *U*. Seit Beginn der Carbidfabrikation wurden sehr starke Ströme angewendet und dementsprechend die Stangen und Tiegel viel grösser gewählt und eingehender durchkonstruiert; das Bild blieb indessen im wesentlichen dasselbe.

Bei dem Ofen der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt, siehe Fig. 2, ist über den Tiegel eine eiserne Haube *h* gestülpt,

an welche sich ein in den Kamin führendes Abzugsrohr schliesst, so dass die sich bildenden

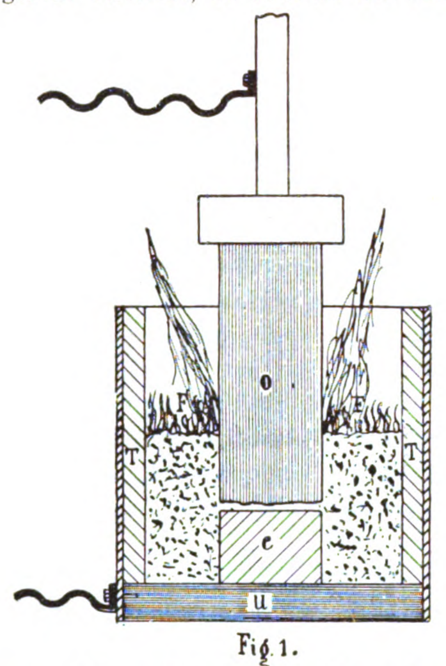


Fig. 1.

Flammen nicht, wie bei dem obigen Ofen, ins Freie, sondern in den Kamin abströmen.

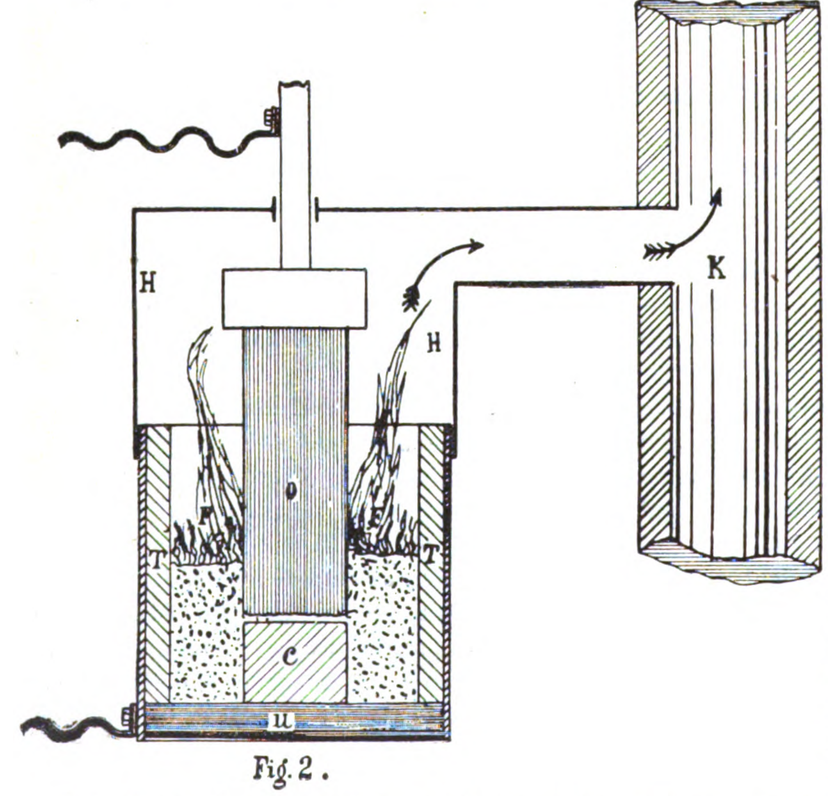


Fig. 2.

Bei diesen Oefen wird das sich bildende Carbid im Tiegel belassen und auf dem Tiegelboden, im Verlauf von gewöhnlich 3 bis 4 Stunden, ein Carbidblock *C* aufgebaut, wobei das sich bildende Kohlenoxyd sich im Innern oder an der Oberfläche der Materialschicht entzündet und die Flammen *F* bildet. Nach Abstellung des Stromes lässt man entweder den ganzen Ofen, Kohlenstange mit Tiegel, oder, nachdem die Kohlenstange herausgezogen ist, den Tiegel mit Material abkühlen und nimmt alsdann den Carbidblock heraus.

Von den kontinuierlichen Oefen erwähnen wir zunächst den in mehreren schweizerischen Anlagen arbeitenden kontinuierlichen Ofen mit seitlichem Abstich. Derselbe ist ein Will. Siemensscher Ofen von möglichst grossen Dimensionen (bis 500 PS.), bei welchem, wie bei einem Giessereiofen, in der Tiegelwand eine seitliche Oeffnung angebracht ist. Während des Betriebs setzt sich vor diese Oeffnung eine dicke Kruste von festem Carbid an, während in der Mitte des Tiegels eine grössere Menge flüssigen Carbids sich sammelt. In längeren Zwischenräumen wird diese Kruste mit Gewalt durchstossen, so dass ein grosser Teil des flüssigen Carbids aus dem Loche herausströmt und aussen erstarrt. Dann wird das Abstichloch verstopft und der Betrieb fortgesetzt.

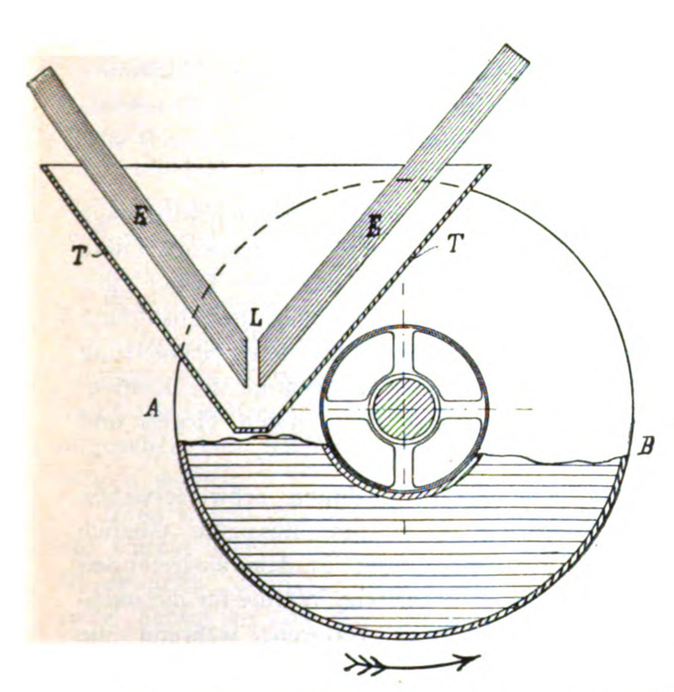
Ein anderer kontinuierlicher, in Amerika arbeitender Ofen ist derjenige von Horry, D. R.-P. Nr. 98974, siehe Fig. 3. Bei demselben rotiert langsam um eine horizontale Axe ein mit Chamotte gefütterter hohler Ring *B*, welcher in der unteren Hälfte mit festem Carbid gefüllt ist, und in welchem durch Rohre auf der Seite *A* Material zugeführt und frisches Carbid gebildet, auf der Seite *B* abgekühltes, festes Carbid entfernt wird. Die beiden Elektroden *EE* sind in schiefer Lage in einem Trichter angebracht, an dessen Wänden entlang sie bei der Regulierung gleiten; in *L* bildet sich der Lichtbogen. Während der langsamen Drehung von *A* nach *B* kühlt sich das Carbid soweit ab, dass es

in *B* durch Schlagwerkzeuge herausgehauen werden kann.

Die Anfangsgeschwindigkeit des Ringes ist gleich der Geschwindigkeit des Wachstums der sich bildenden Carbidschicht, ist also gegeben; die Abkühlung des Carbids ist um so grösser, je grösser der Durchmesser des Ringes ist, kann also beliebig weit getrieben werden.

Das im Lichtbogen sich bildende Kohlenoxyd verbrennt zu Kohlensäure und entweicht in Flammen neben den Elektroden.

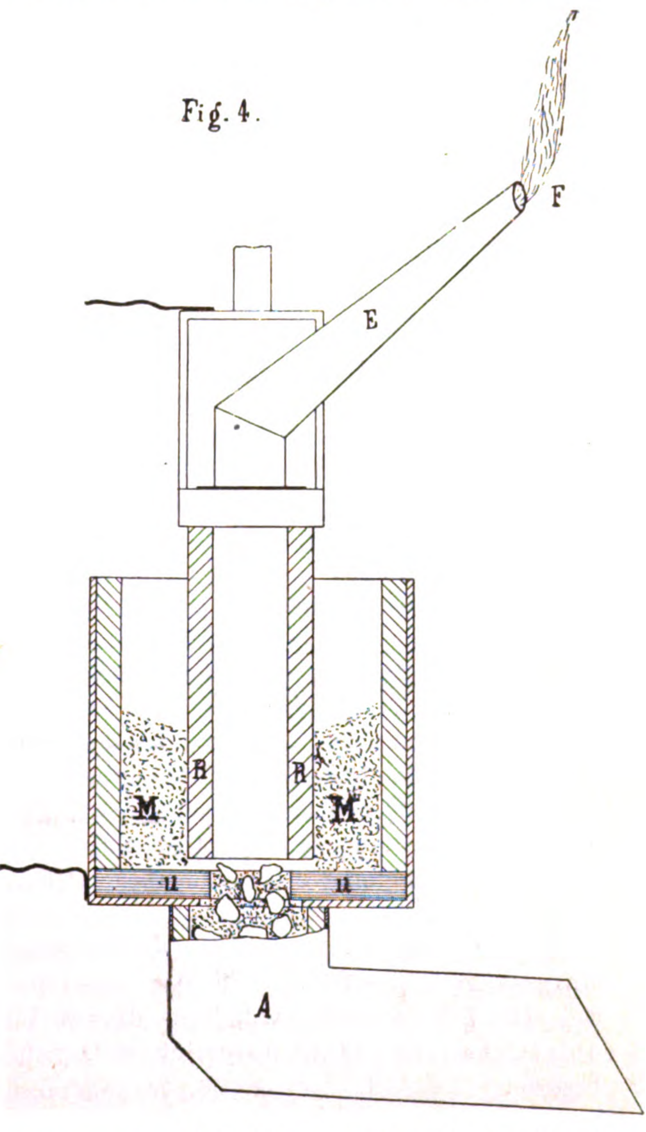
Fig. 3.



Ein dritter kontinuierlicher, in Deutschland arbeitender Ofen ist derjenige von Siemens & Halske, D. R.-P. Nr. 102241 und Nr. 106049, siehe Fig. 4, dessen Merkmale in dem die obere Elektrode bildenden Kohlenrohr *RR* und dem knieförmigen Abstichrohr *A* bestehen. Der Lichtbogen bildet sich zwischen dem unteren Ende des Kohlenrohres und dem aus Kohle bestehenden Tiegelboden *U*. Die Materialschicht *M* dichtet die Lichtbogenzone gegen die äussere Luft ab und veranlasst das sich bildende Kohlenoxyd, durch das Kohlenrohr *R* und das anschliessende Eisenrohr *E* in unverbranntem Zustand abzuziehen und als Flamme *F* vor dem Mundstück zu verbrennen. Das gebildete Carbid fliesst in das Knie des Abstichrohres, wo sich grosse Klumpen festen Carbids bilden, welche alsdann allmählich durch den horizontalen Teil des Abstichrohres nach dessen Oeffnung gezogen und dort in abgekühltem Zustande entfernt werden.

Es wird also auch hier das Carbid in kontinuierlicher Weise abgeführt; das herausgenommene Carbid ist ganz fest, in der Regel dunkelrot glühend; durch Verlängerung des Abstichrohres kann die Abkühlung jedoch beliebig weit getrieben werden.

Fig. 4.



Lässt man bei diesem Ofen das Abstichrohr weg und schliesst die Tiegelöffnung, so kann man in diskontinuierlichem Betrieb Carbidblöcke bilden, hat aber den Vorteil, dass die Blöcke und deren Bildungszeit viel grösser werden als

bei anderen diskontinuierlichen Oefen, und keine Flammen im Tiegel entstehen.

Die vorstehenden, allerdings dürftigen Bemerkungen über die beiden Ofensysteme genügen hoffentlich dem Leser, um sich ein Bild der wesentlichen Vorgänge zu machen. —

Ueber die praktische Leistungsfähigkeit der Oefen bemerken wir im allgemeinen, dass dieselbe nicht nur von den Vorzügen und Mängeln des Systems, sondern auch von der Höhe der Durchbildung der Konstruktion abhängt. Beide Umstände können einander dermassen entgegenwirken, dass ein irreführendes Resultat entsteht; so kann namentlich ein an sich gutes System bei mangelhafter Ausführung ein unbrauchbares, ein an sich mangelhaftes System bei guter Durchführung ein ganz brauchbares Resultat ergeben, es ist also bei der Beurteilung Vorsicht geboten. Will man aber trotzdem eine vorläufige Vergleichung der Systeme anstellen, so darf man nicht Eigentümlichkeiten des Systems mit solchen der Durchführung verwechseln und muss die Systeme so vergleichen, wie sie durchgeführt werden könnten.

Bei den diskontinuierlichen Oefen ist einleuchtend, dass wesentliche prinzipielle Unterschiede nicht vorhanden sind; dennoch können die Durchführung und das praktische Resultat recht verschieden sein. Dagegen sind die oben beschriebenen kontinuierlichen Oefen prinzipiell wesentlich verschieden und erschweren deshalb die Fällung eines summarischen Urteils darüber, ob kontinuierliche oder diskontinuierliche Oefen besser seien.

Erörtern wir nun kurz die wesentlichen Unterschiede, welche nach der Ansicht des Herrn Carlson zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Oefen bestehen.

Temperatur des aus dem Ofen entfernten Carbids.

Die Höhe dieser Temperatur bildet nach Herrn Carlson einen Hauptunterschied der beiden Systeme; nach seiner Darstellung verlässt das Carbid den kontinuierlichen Ofen im flüssigen Zustand bei etwa 3500° C., bei dem Frankfurter Ofen dagegen nur bei etwa 1500° C.

Diese Annahme, betr. die kontinuierlichen Oefen, ist im allgemeinen ganz unrichtig; für den ersten der oben erwähnten kontinuierlichen Oefen trifft dieselbe zu, bei den anderen Oefen jedoch keineswegs. Wie wir gesehen haben, kann sowohl bei dem Horryschen Ofen, als demjenigen von Siemens & Halske die Temperatur des aus dem Ofen abgestochenen Carbids beliebig niedrig gewählt werden; die Abkühlung erfolgt beliebig lange, und der grösste Teil der bei der Abkühlung abgegebenen Wärme bleibt dem Ofen erhalten, während dieselbe bei den diskontinuierlichen Oefen grösstenteils verloren geht.

Bei den besseren kontinuierlichen Oefen (Horry, Siemens & Halske) bleibt das Carbid während des wichtigsten Teils der Abkühlung im Ofen und giebt seine Wärme grösstenteils an die Lichtbogenzone, also an das frisch sich bildende Carbid ab.

Bei den diskontinuierlichen Oefen wird nach Abstellen des Stromes entweder der ganze Ofen, Kohlenstange mit Tiegel, oder der Tiegel nach seiner Entfernung aus dem Ofen, der Abkühlung überlassen; der nachfolgenden Schmelzung kommt also höchstens die Wärme der Kohlenstange, nie diejenige des heissen Tiegels und des Carbidblocks zu gute.

Bei dem oben erwähnten schweizerischen kontinuierlichen Ofen mit flüssigem Abstich endlich geht die ganze, in dem austretenden flüssigen Carbid enthaltene Wärme für die nachfolgende Schmelzung verloren, während die Wärme des Tiegels und der Kohlenstange derselben erhalten bleibt.

In Bezug auf Wärmeökonomie stehen also die diskontinuierlichen Oefen den besseren kontinuierlichen Oefen nach, und zwar liegt dieser Mangel im System.

Temperatur des Lichtbogens.

Ein wesentliches Argument des Herrn Carlson bildet die Behauptung, dass die Temperatur des Lichtbogens oder des frisch gebildeten Carbids im kontinuierlichen Ofen wesentlich höher sei als im diskontinuierlichen, weil in dem ersteren das Carbid zum Zweck des Abstichs leicht flüssig gemacht werden müsse. Bei seinen Berechnungen setzt Herr Carlson die Schmelz-



wärme des Carbids dem kontinuierlichen Ofen in Rechnung, dem diskontinuierlichen nicht.

Hierauf ist zu erwidern, dass in allen Oefen krystallinisches Carbid erhalten wird, dass Carbid also geschmolzen wurde; es fragt sich nur, wie hoch über den Schmelzpunkt das Carbid in den verschiedenen Oefen erhitzt wird.

Verloren geht dem Ofen die Schmelzwärme und die über den Schmelzpunkt hinaus aufgewendete Wärme, der Ueberschuss, nur bei jenem schweizerischen kontinuierlichen Ofen, ist also dort ganz in Rechnung zu stellen. Bei den diskontinuierlichen Oefen ist bei Abstellung des Stromes der gebildete Carbidblock teils flüssig, teils fest; es kommt also dem Ofen oder der nachfolgenden Schmelzung nur ein Teil der Schmelzwärme und des Ueberschusses zu gute, es ist also nur ein Teil dieser Wärmemengen in Rechnung zu stellen. Bei den besseren kontinuierlichen Oefen dagegen sind diese Wärmemengen gar nicht in Rechnung zu stellen, weil kein flüssiges Carbid den Ofen verlässt.

Wenn jedoch das Carbid weit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, so kann unter dem Einfluss des Kohlenoxydes eine Rückbildung von Carbid eintreten; deshalb muss dieser Punkt, abgesehen von der Wärmeökonomie, näher erwogen werden.

Bloss wegen des Abstichs ist es nicht nötig, das Carbid leichter flüssig zu machen als beim Blockbetrieb; denn für den ersteren kommt es mehr darauf an, die Abstichöffnung genügend heiss zu halten.

Wenn aber die Temperatur des Lichtbogens beim Abstich höher ist, als beim Blockbetrieb, so müsste dieser Unterschied sich aus den Temperaturen der Tiegelwand ergeben, wenn man bei derselben elektrischen Energie, mit denselben Elektroden und demselben Tiegel einmal diskontinuierlich, mit Blockbildung, das andere Mal kontinuierlich, mit Abstich, arbeitet.

Solche vergleichende Versuche sind nun bei Siemens & Halske mehrfach angestellt worden an einem Ofen mit Kohlenrohr und einer elektrischen Energie von ca. 150 Kilowatt.

Bei diesen Versuchen wurde derselbe Tiegel benutzt. Bei kontinuierlichem Betriebe befand sich im Tiegelboden eine dem Hohlraum des Kohlenrohrs entsprechende Oeffnung, darunter das oben beschriebene Abstichrohr. Bei diskontinuierlichem Betriebe wurde das letztere entfernt, das Loch im Tiegelboden durch Kohle geschlossen und auf dieser der Carbidblock aufgebaut. Elektrischer Strom und elektrische Spannung waren in beiden Fällen beinahe genau dieselben.

Eine Verschiedenheit der Versuchsbedingungen bestand nur in Bezug auf den Querschnitt des Kohlenrohrs, welcher bei diskontinuierlichem Betriebe um 29% grösser war, als bei kontinuierlichem Betriebe.

Das Thermometer befand sich in der Chamottefütterung der Tiegelwand, nahe am Rande.

Das Kalk-Kohle-Material war in beiden Fällen dasselbe, ebenso die Höhe der Materialschicht.

In Fig. 5 ist der in den beiden Fällen erhaltene Verlauf der Temperatur der Tiegelwand dargestellt.

Die abkühlende Fläche bestand beim diskontinuierlichen Betriebe in der mit Chamotte gefütterten, eisernen Tiegelwand. Bei dem kontinuierlichen Betriebe kam zu der Tiegelwand noch die Oberfläche des Abstichrohres hinzu, welches ebenfalls aus mit Chamotte gefüttertem Eisenblech besteht, so dass in diesem Falle die abkühlende Fläche um 53% grösser war.

Sucht man nun aus den beobachteten Tiegelwandtemperaturen den Verlauf der ausgestrahlten Wärmemengen aufzuzeichnen, so hat man jene Temperaturen mit dem bezeichneten Wert der abkühlenden Fläche zu multiplizieren; denn die an irgend einer Stelle der Tiegelwand herrschende Temperatur steht stets in einem festen Verhältnis zu der in dem betreffenden Augenblick herrschenden mittleren Temperatur der Tiegelwand. Oder man kann, wenn es nur auf den Vergleich der in beiden Versuchen ausgestrahlten Wärmemengen ankommt, die Temperaturen bei kontinuierlichem Betriebe mit dem Verhältnis der beiden Oberflächen, 1,53, multiplizieren.

Man erhält auf diese Weise die in Fig. 6 aufgezeichneten beiden Kurven; dieselben fallen nahe zusammen.

Es ergiebt sich also aus dem Verlauf der Temperaturen und ausgestrahlten Wärmemengen: dass bei diskontinuierlichem Betriebe die Temperatur der Tiegelwand bedeutend

höher war als bei kontinuierlichem Betriebe, dass aber die ausgestrahlten

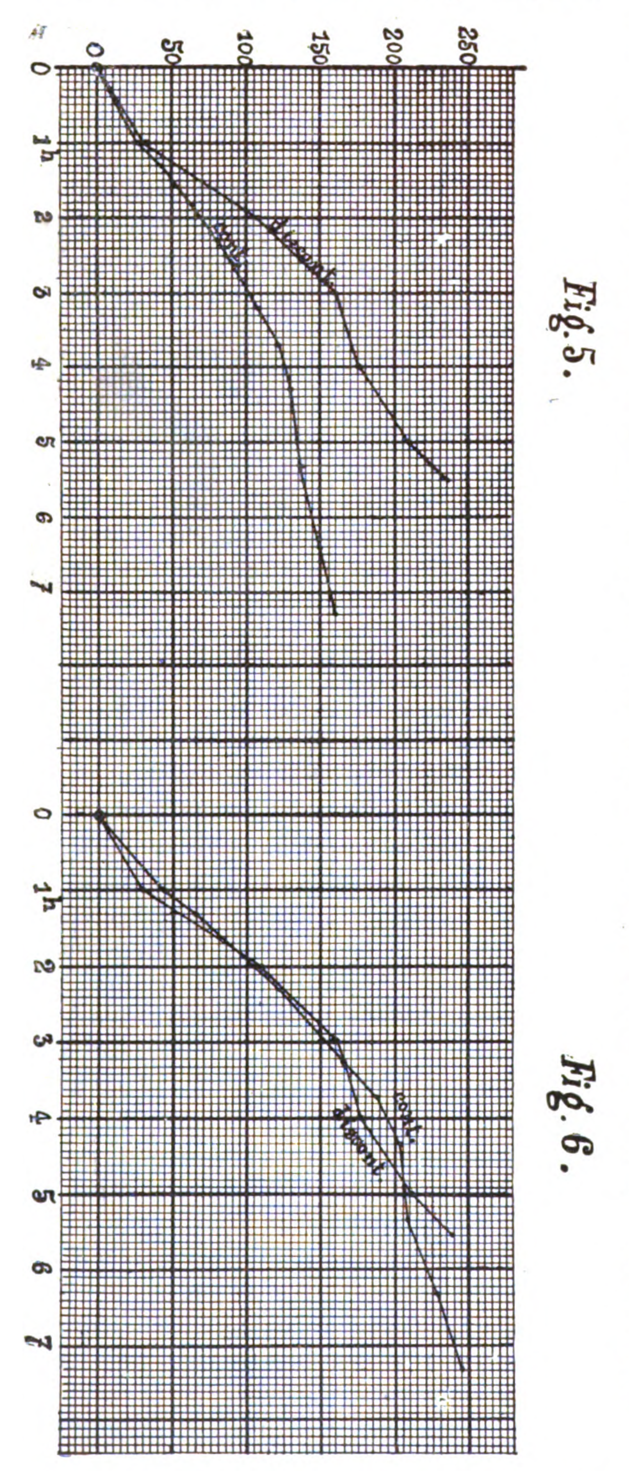


Fig. 5.

Fig. 6.

Wärmemengen in beiden Fällen im wesentlichen gleich waren.

Es zeigte sich ferner bei mehreren Versuchen dieser Art, dass, nach einigen Stunden, das Kohlenrohr bei diskontinuierlichem Betriebe bis an die eiserne Fassung hell glühte, während dasselbe bei kontinuierlichem Betriebe nur soweit glühte, als es mit Kalk-Kohle-Material umgeben war.

Um nun aus den Beobachtungen der Tiegelwandtemperatur auf die Temperatur des Lichtbogens zu schliessen, muss die Theorie der Wärmevorgänge im elektrischen Ofen entwickelt werden; dazu ist aber nötig, die Momente, welche diese Vorgänge bedingen, möglichst einfach, aber doch das Wesentliche wiedergebend, anzunehmen.

Das Wesen des elektrischen Ofens besteht darin, dass zwei Elektroden C_1, C_2 (Fig. 7) aufeinander stossen und an ihrer Berührungsstelle auf elektrischem Wege eine konstante Wärmemenge stetig zugeführt wird. An der Oberfläche der Elektroden findet eine Wärmeabgabe an das umgebende Kalk-Kohle-Material statt — wir setzen statt dessen voraus, dass die Oberfläche der Elektroden eine gewisse Ausstrahlungsfähigkeit (h) besitzt. Die äusseren Enden der Elektroden geben Wärme teils durch Strahlung an die Luft, teils durch Leitung an die Kupferleitungen, die Eisenkörper, ab; dies geben wir durch die Annahme wieder, dass die Endflächen der Elektroden besondere Ausstrahlungsfähigkeiten (h_1, h_2) besitzen.

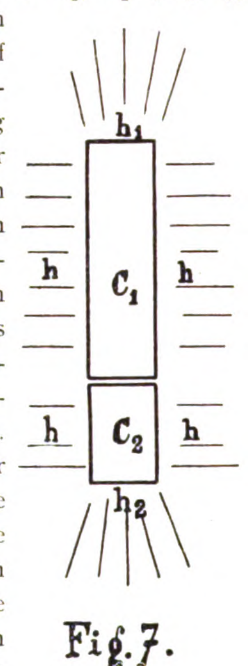


Fig. 7.

Ich habe diese Theorie entwickelt und gebe als Resultat derselben hier nur die folgenden Sätze wieder, welche die Abhängigkeit der Lichtbogentemperatur von den verschiedenen Einflüssen darstellen. Die Lichtbogentemperatur ist um so höher:

je kleiner die seitliche Ausstrahlung h der Elektroden ist,

je kleiner die Ausstrahlungen h_1, h_2 der Elektrodenenden sind,

je grösser die Längen der Elektroden sind.

Die Ausstrahlung h bedeutet aber die Wärmeabgabe durch die umgebende Materialschicht

und die Tiegelwand hindurch. Je dicker und höher also die Materialschicht, je dicker die Tiegelwand ist, und je weniger Oberfläche die Tiegelwand besitzt, desto höher ist die Lichtbogentemperatur.

Das Abstichrohr des Ofens von Siemens & Halske ist gleichsam eine Ausbauchung des Tiegelbodens nach unten; dasselbe vergrössert also die Ausstrahlung h_1, verringert also die Lichtbogentemperatur.

Der Carbidblock im diskontinuierlichen Ofen bedeutet eine Verlängerung der unteren Elektrode; dessen Bildung und Wachstum erhöht also die Lichtbogentemperatur.

Wir haben oben das Resultat unseres vergleichenden Versuchs für die Tiegelwandtemperatur und die ausgestrahlten Wärmemengen angegeben. Mit Hilfe der oben skizzierten Theorie ergiebt sich nun ferner für die Lichtbogentemperatur, dass dieselbe bei dem diskontinuierlichen Betriebe bedeutend höher war als bei dem kontinuierlichen Betriebe.

Da aber ferner bei diesen Versuchen für die Tiegelkonstruktion, die elektrische Energie u. s. w. dieselben Verhältnisse gewählt waren wie bei den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Carbidanlagen von Siemens & Halske, so ergiebt sich ferner, dass der kontinuierliche Abstichbetrieb noch bei einer erheblich niedrigeren Lichtbogentemperatur möglich ist, als bei den diskontinuierlichen Oefen gewöhnlich angewendet wird.

Dieses Ergebnis wird noch verschärft durch den Umstand, dass bei dem diskontinuierlichen Versuche ein Kohlenrohr von erheblich grösserem Querschnitt angewendet wurde als bei dem kontinuierlichen Versuche. Dieser Umstand musste auf die Lichtbogentemperatur bei dem diskontinuierlichen Versuche erniedrigend wirken; trotzdem war diese Temperatur höher als bei dem kontinuierlichen Versuche.

Der Umstand, dass bei den diskontinuierlichen Versuchen das Kohlenrohr stets stärker glühte als bei den kontinuierlichen Versuchen, bildet einen ferneren Beweis unseres Ergebnisses.

Die Annahme des Herrn Carlson, dass im kontinuierlichen Betriebe die Lichtbogentemperatur erheblich höher sein müsse als im diskontinuierlichen Betriebe, ist also unrichtig. Die Rückbildung von Carbid wegen zu hoher Temperatur kann also im kontinuierlichen Ofen in demselben Maasse vermieden werden, wie im diskontinuierlichen Ofen.

Berechnungen des Herrn Carlson, betreffend die in beiden Ofensystemen für die Bildung von Carbid verbrauchte elektrische Energie.

Bei diesen Berechnungen ist als wichtigster Unterschied der beiden Ofensysteme angenommen, dass bei den kontinuierlichen Oefen das Carbid bei 3500°, bei den diskontinuierlichen Oefen bei 1500° herausgenommen werde. Wie wir gesehen haben, trifft diese Annahme bei den besseren kontinuierlichen Oefen nicht zu. Bei einer allgemeinen Vergleichung beider Ofensysteme muss die Austrittstemperatur als gleich angenommen werden.

Ferner wird in obigen Berechnungen die Schmelzwärme des Carbids bei dem kontinuierlichen Ofen in Rechnung gestellt, bei dem diskontinuierlichen Ofen nicht. Wir haben oben gesehen, dass dieselbe bei den besseren kontinuierlichen Oefen ebenso wenig in Rechnung kommt, wie bei den diskontinuierlichen Oefen.

Bringt man diese beiden Korrektionen bei den Carlsonschen Berechnungen an, so ergeben sich, abgesehen von dem geringfügigen Werte der Erhitzung von 30% Material im diskontinuierlichen Ofen, für beide Ofenarten dieselben Zahlen in allen Fällen.

Berücksichtigt man jedoch ferner den oben hervorgehobenen Umstand, dass die Abkühlungswärme des Carbids, zwischen Austritt aus dem Lichtbogen und Herausnahme aus dem Ofen, den besseren kontinuierlichen Oefen zu gute kommt, den diskontinuierlichen Oefen dagegen nicht, so ergiebt sich, dass die besseren kontinuierlichen Oefen zur Carbidbildung weniger elektrische Energie brauchen, als die diskontinuierlichen Oefen.

Dieses Resultat indessen in Zahlen zu fassen in ähnlicher Weise, wie bei Herrn Carlson, widerstrebt mir, weil mir diese Rechnungen noch zu summarischen Charakter zu besitzen scheinen.

Verlauf der Lichtbogentemperatur bei beiden Ofenarten.

Wenn man bei ganz gleichen Verhältnissen, d. h. gleichen Elektroden, gleichen elektrischen



Werten, gleichen Tiegelwänden und -Fütterungen und gleichen Materialschichten einmal einen kontinuierlichen Betrieb mit regelmässiger Fortschaffung des gebildeten Carbids, dann einen diskontinuierlichen Betrieb, mit Bildung und Entfernung von Carbidblöcken, ausführen würde, so würde sich der Verlauf der Lichtbogentemperatur folgendermaassen gestalten (siehe Fig. 8):

Bei dem kontinuierlichen Betrieb würde die Temperatur, von dem Minimalwert *o*, der einer kalten Umgebung entspricht, anfangend, zuerst rascher, dann immer langsamer ansteigen, bis zu dem stationären Wert *w*, der dann beliebig lange konstant bleibt, so lange die Temperaturen der Luft und der weiteren Umgebung konstant bleiben.

während des Betriebs, während dieselbe im kontinuierlichen Betrieb, nach Erreichung des stationären Zustandes, konstant bleibt.

Dieser Unterschied ist aber für die chemischen Reaktionen, die im Lichtbogen ausgeführt werden, wichtig.

Im allgemeinen sollen die chemischen Reaktionen innerhalb eines gewissen Temperaturbereichs stattfinden, welcher weder nach unten, noch nach oben erheblich überschritten werden soll — meist wegen schädlicher Nebenreaktionen — welcher aber, je nach den Eigenschaften dieser Reaktion, ein enger oder weiter sein kann.

Sieht man nun vom Anfangsstadium ab, in welchem bei beiden Ofenarten noch nicht normale

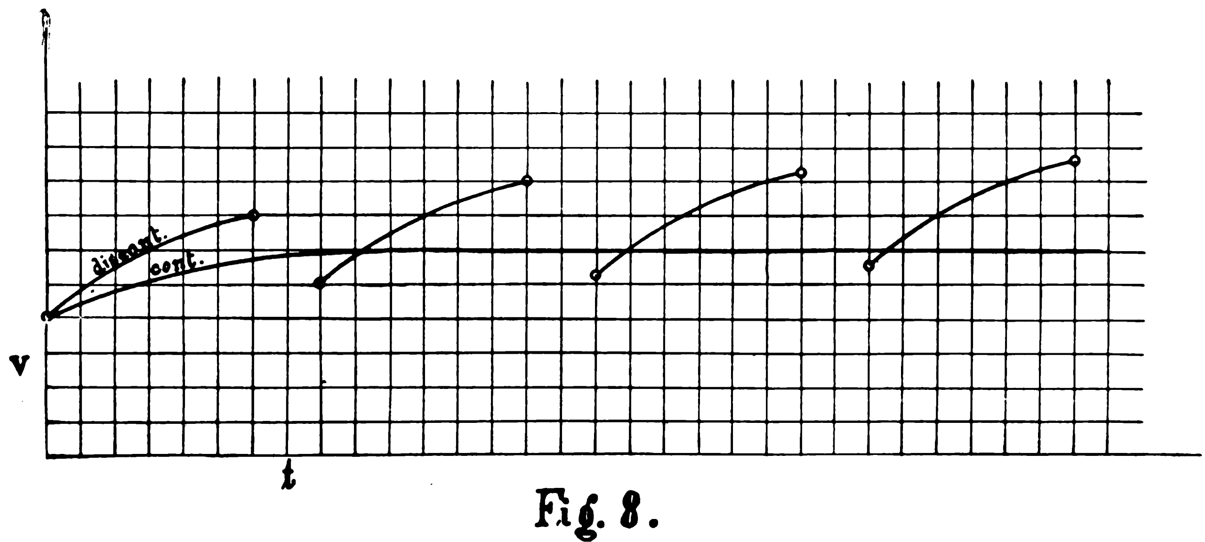


Fig. 8.

Bei dem diskontinuierlichen Betrieb würde die Lichtbogentemperatur bei demselben Minimalwert *o* anfangen, wie oben, aber schneller ansteigen, weil die Wärme des wachsenden Carbidblocks hinzukommt, bis zum Punkt *1*, bei welchem der Strom abgestellt wird. Wird dann der ganze Ofen einige Zeit der Abkühlung überlassen, dann der Block herausgenommen und wieder Strom gegeben, so setzt die Lichtbogentemperatur bei einem Punkt *2* ein, der höher ist als *o*, und steigt wieder bis zum Punkt *3*, der höher ist als *1*. Wiederholt man ferner dieselbe Operation immerfort, so erhöhen sich die Temperaturkurven *4* bis *5* u. s. w., stets weniger, so dass schliesslich die Kurve dieselbe bleibt.

Man hat aber auch bei beliebiger Fortsetzung des diskontinuierlichen Betriebs ein ganz erhebliches Ansteigen der Lichtbogentemperatur

Verhältnisse herrschen, so lässt sich beim kontinuierlichen Ofen, da dessen stationäre Temperatur im wesentlichen konstant ist, der gewünschte Temperaturbereich leicht inne halten, eventuell durch leichte Regulierung der elektrischen Verhältnisse. Beim diskontinuierlichen Ofen dagegen, der periodisch abgekühlt wird und bei welchem während des Arbeitens eine neue Wärmequelle, durch das gebildete Produkt, hinzutritt, kann der Bereich, in welchem die Lichtbogentemperatur schwankt, leicht erheblich grösser sein, als der für die betreffende Reaktion zulässige Bereich. Will man also den letzteren festhalten, so müssen die Arbeitszeiten des Ofens kürzer gewählt werden, als wegen des Herausschaffens des gebildeten Produkts nötig wäre, oder man muss gegen Ende der Arbeitszeit nicht mit voller elektrischer Energie arbeiten u. s. w.



Man sieht, dass sich der diskontinuierliche Ofen mehr nur für solche chemischen Reaktionen eignet, bei welchen der zulässige Bereich der Lichtbogentemperatur ein ziemlich weiter ist, während den kontinuierlichen Oefen durch diesen Umstand keine Beschränkung erwächst.

Nachbildung von Carbid.

Herr Carlson bespricht auch die Nachbildung von Carbid, welche an der Oberfläche von Carbidstücken entsteht, wenn dieselben nach der Bildung sich abkühlen und dabei von Kalk-Kohle-Material umgeben sind. Wieviel diese Nachbildung in der Praxis beträgt, sucht Herr Carlson nicht durch direkten, experimentellen Beweis, sondern durch die Differenz zweier theoretischer Berechnungen zu ermitteln. Er berechnet: 1. die im diskontinuierlichen Ofen beim Abstellen des Stromes enthaltene Wärmemenge, 2. die nach der Abkühlung dem Ofen durch Herausnehmen des Carbids und des unverschmolzenen Materials entnommene Wärmemenge, 3. die während derselben Zeit durch Strahlung und Leitung verlorene Wärme; er findet 1 und 3 bedeutend grösser als 2 und folgert daraus, dass eine bedeutende Wärmemenge zur Nachbildung von Carbid während der Abkühlung verwendet werde. Diese Nachbildung bildet nach Herrn Carlsons Ansicht einen ferneren Vorzug des diskontinuierlichen Ofens, da dieselbe bei dem kontinuierlichen Ofen nicht eintrete.

Die einzige Beobachtung, auf welcher diese Rechnung beruht, ist diejenige einer Art Mitteltemperatur der Tiegelwand; alle anderen Temperaturen sind „nach freiem Ermessen" geschätzt.

Hiergegen erheben wir folgende Einwendungen:

1. Die mittlere Temperatur des Carbidblockes muss, nach dem Abstellen des Stroms, erheblich niedriger sein, als 3000°; denn flüssiges Carbid befindet sich alsdann nur oben und im Inneren des Blocks; ein grosser Teil des Carbids ist bereits fest.

2. Die mittlere, ganz ungenügend beobachtete Temperatur der Tiegelwand ist vermutlich zu niedrig angesetzt; der Tiegelboden und das Abzugsrohr sind wahrscheinlich viel heisser, als angenommen.

3. Bei der Berechnung sind nicht berücksichtigt: die Wärmemenge in der Steinfütterung des Tiegels, der Wärmeverlust durch Leitung in der oberen Elektrode und das während der Abkühlung entweichende Kohlenoxyd.

Nimmt man, beim Abstellen des Stroms, als mittlere Temperatur des Carbidblocks 2500° statt 3000°, des Materials 1500° statt 2000° an und rechnet im übrigen ganz wie Herr Carlson, so erhält man als Wärmemenge beim Stromabstellen 86640 statt 109527, und als Differenz nach dem Herausnehmen des Tiegelinhaltes 31306 statt 54193, also wenig mehr als die Hälfte. Zieht man hiervon den von Herrn Carlson auf 12296 Kal. berechneten Verlust durch Strahlung ab, so bleiben 19010 Kal. unerklärt, statt 41897 Kal., und diese 19010 Kal. dürften sich durch den zu niedrig angenommenen Strahlungsverlust, den Verlust durch entweichendes Kohlenoxyd, den Verlust durch Leitung durch die obere Elektrode und Abgabe von Wärme vom Block an die Tiegelfütterung, endlich durch die Ungenauigkeit der Koëffizienten und, zu einem kleinen Teil, durch Nachbildung von Carbid erklären.

Eine Beweiskraft kann ich solchen summarischen und willkürlichen Rechnungen nicht zuerkennen; soll der Betrag dieser Nachbildung bestimmt werden, so muss dies auf direktem, experimentellem Wege geschehen, nicht auf diesem so unsicheren, indirekten Wege.

Als Argument gegen die kontinuierlichen Oefen kann ferner diese Nachbildung nur verwendet werden bei dem schweizerischen kontinuierlichen Ofen; bei den kontinuierlichen Oefen von Horry und Siemens & Halske wirkt diese Nachbildung gerade so mit, wie bei dem Frankfurter Ofen.

Nach den Versuchen übrigens, die bei Siemens & Halske hierüber angestellt wurden, scheint der Betrag dieser Nachbildung nicht erheblich zu sein, vermutlich, weil dieselbe nur an der Oberfläche, nicht im Innern der Carbidstücke erfolgt.

Quantitative Ausbeute.

Herr Carlson führt auch einige mit dem Frankfurter Ofen erhaltene Ausbeutezahlen an, welche er für besonders hoch zu halten scheint.

An hohen Ausbeutezahlen leidet die Carbidliteratur keinen Mangel; ein Carbidfabrikant, welcher von seiner Anlage auch nur eine mittelmässige Ausbeute zugiebt, muss noch gefunden werden. Man darf wohl verlangen, dass solche Zahlen nicht nur vom Fabrikanten angeführt,

sondern auch von fachkundiger Seite geprüft werden sollten.

Ich möchte in dieser Beziehung vor allem darauf aufmerksam machen, dass die Bestimmung der Ausbeute viel schwieriger ist, als man gewöhnlich annimmt, und zwar wegen der elektrischen Messungen.

Diese Messungen beziehen sich auf die Spannung, die Stromstärke und die Phasenverschiebung bei Wechselstrom. Die Spannung ist leicht zu bestimmen, die Stromstärke und Phasenverschiebung dagegen werden auch von Instrumenten, die aus bewährten Fabriken stammen, oft mit ganz bedeutenden Fehlern angegeben, wahrscheinlich, weil das Gebiet der starken Wechselströme noch zu neu und die Einrichtung der Prüfungslaboratorien noch nicht genügend entwickelt ist. So z. B. ist auch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt für die Messung starker Wechselströme noch nicht eingerichtet.

Die Diskussion dieser Messungen würde mich hier zu weit führen; ich bemerke nur, dass Fehler bis 20 % bei elektrischen Messungen in Carbidanlagen, trotz sonst sorgfältiger Ausführung, konstatiert worden sind. Ausbeutezahlen verdienen nur dann Zutrauen, wenn die Richtigkeit der elektrischen Messung nachgewiesen ist.

Schlusssätze.

Ich fasse zur Uebersicht die wichtigeren Resultate der vorstehenden Betrachtungen in einigen Sätzen zusammen:

1. Das dem Ofen entnommene Carbid ist bei kontinuierlichen Oefen nicht allgemein, wie Herr Carlson annimmt, flüssig, sondern bei den besseren kontinuierlichen Oefen fest, und es kann dessen Austrittstemperatur beliebig niedrig gewählt werden.

2. Die Temperatur des Lichtbogens oder des sich bildenden Carbids ist unter gleichen Umständen im diskontinuierlichen Ofen erheblich höher, als im kontinuierlichen Ofen, weil bei ersterem das Carbid im Ofen bleibt. Die Möglichkeit des Abstichs bedingt keineswegs eine höhere Temperatur des Carbids, als bei diskontinuierlichem Betrieb.

3. Die Grenzen, innerhalb welcher die Temperatur des sich bildenden Carbids schwankt, sind bei den diskontinuierlichen Oefen bedeutend grösser, als bei dem kontinuierlichen Ofen.

4. Die Nachbildung von Carbid während der Abkühlung ist bei weitem nicht so bedeutend, als Herr Carlson annimmt, und kommt den besseren kontinuierlichen Oefen ebenso zu Gute, wie den diskontinuierlichen Oefen.

5. Zahlen für die Carbidausbeute sind nur dann gültig, wenn sie von unparteiischen Sachverständigen festgestellt und die elektrischen Messungen als richtig nachgewiesen sind.

6. Die Aeusserungen des Herrn Carlson über den Betrieb der kontinuierlichen Oefen sind nicht maassgebend, da Herr Carlson diesen Betrieb nicht aus eigener Erfahrung kennt.

Zukunft der diskontinuierlichen und kontinuierlichen elektrischen Oefen.

Es seien mir noch einige Bemerkungen über die zukünftige Entwicklung der elektrischen Ofensysteme gestattet.

Die diskontinuierlichen Carbidöfen haben sich rasch eingebürgert, weil ihre Ausbildung verhältnismässig leicht war und weil hierbei die grosse Schwierigkeit der Carbidfabrikation — der kontinuierliche Abstich des Carbids — umgangen wurde. Die kontinuierlichen Oefen dagegen bedurften langer, harter Arbeit, um die entgegenstehenden technischen Schwierigkeiten zu überwinden und fangen daher erst jetzt an, sich einzubürgern.

Bei der Carbidfabrikation leisten auch diskontinuierliche Oefen gute Dienste, trotz des grossen Temperaturintervalls, mit welchem sie arbeiten, weil bei dieser Fabrikation der zulässige Bereich der Temperatur ziemlich gross zu sein scheint. Wenn aber weitere grosse Aufgaben an die elektrischen Oefen gestellt werden — und dieselben liegen schon vor — so müssen die Vorzüge der kontinuierlichen Oefen immer mehr zur Geltung kommen, namentlich bei chemischen Reaktionen, welche nur innerhalb eines engen Temperaturbereichs vorzunehmen sind.

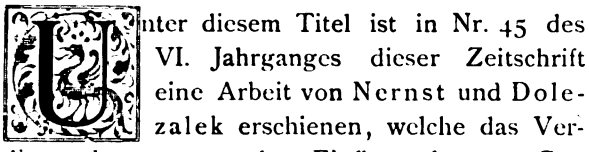
Ausserdem werden die praktischen Vorzüge der kontinuierlichen Oefen, namentlich die Möglichkeit, ohne Aenderung mit demselben Ofen eine Reihe von Tagen zu arbeiten, gegenüber dem fortwährenden Tiegelwechsel der diskontinuierlichen Oefen, sich immer mehr Geltung verschaffen.

Meine Ueberzeugung geht daher dahin, dass sich die kontinuierlichen Oefen immer mehr verbreiten werden.

ÜBER DIE GASPOLARISATION IM BLEIAKKUMULATOR.

Von Dr. *Strasser* und Dr. *Gahl*.

(Aus dem Laboratorium der Akkumulatorenfabrik A. G. Hagen, W.)



Unter diesem Titel ist in Nr. 45 des VI. Jahrganges dieser Zeitschrift eine Arbeit von Nernst und Dolezalek erschienen, welche das Verdienst hat, zuerst den Einfluss der zur Gasentwicklung im Blei-Akkumulator notwendigen Ueberspannung (über den Begriff der Ueberspannung vergl. die Arbeit von Caspari, Zeitschrift für phys. Chemie 1899, XXX, S. 89) festgestellt und klargelegt zu haben. Die vorliegende Untersuchung wurde angestellt, um aufzuklären, in welcher Weise die Ueberspannung bei der Wasserstoffentwicklung abhängt von dem Material und der Beschaffenheit der negativen Platte des Bleiakkumulators. Es ist nämlich eine Erfahrungsthatsache, dass bei gleichen Ladestromstärken die Ladespannung gleicher Typen von Akkumulatoren keineswegs unabhängig davon ist, ob die negativen Gitter aus Hart- oder Weichblei bestehen. Herr Liebenow sprach in einer privaten Diskussion die Vermutung aus, dass diese Erscheinung bedingt sein könnte durch eine Verschiedenheit der zur Wasserstoffentwicklung erforderlichen Ueberspannung, was sich durchaus bestätigt hat. Zur Feststellung dieser Thatsache wurden die im folgenden beschriebenen Experimente angestellt, und zwar, da dies für die Praxis des Akkumulators nur in Betracht kommt, mit Bleiantimonlegierungen in kompaktem und schwammigem Zustande.

Es wurde folgende Versuchsanordnung gewählt:

Einer grossen Superoxydplatte wurden in Schwefelsäure der in den Akkumulatoren gebräuchlichen Dichte von 1,18 die zu vergleichenden Elektroden in Form möglichst gleichartiger Stäbchen von 10 bis 30 qcm Oberfläche gegenübergestellt. Geringe Unterschiede in der Grösse der Elektroden erwiesen sich als einflusslos. Waren die kleinen Elektroden miteinander parallel geschaltet, so entwickelte sich bei Durchgang von Ladestrom an derjenigen Elektrode die grössere Menge Wasserstoff, die die geringere Ueberspannung erforderte. Schaltete man hinter die Stäbchenelektroden noch je ein einohmiges Ampèremeter, so konnte man direkt ablesen, durch welche Elektrode der grössere Teil des Stromes ging, also auch, da die Elektroden nur in vollkommen geladenem Zustande untersucht wurden, an welcher Elektrode sich leichter Wasserstoff abschied. Einen zahlenmässigen Vergleich konnte man dann in der Weise bekommen, dass man in den Zweig der grösseren Stromstärke soviel Widerstand einschaltete, dass die beiden Zweigströme gleiche Intensität bekamen. Bei gleichem Flüssigkeitswiderstand in dem Untersuchungsgefäss stellte der Spannungsabfall in dem der einen Elektrode vorgeschalteten Widerstand, der leicht durch ein Voltmeter gemessen werden konnte, die gesuchte Ueberspannung dar, also die Spannung, die für die eine Elektrode mehr aufgewendet werden musste als für die andere, um gleiche Stromstärke, also auch gleich starke Wasserstoffentwicklung in beiden Zweigen zu erhalten.

Es wurden zunächst Blei-Antimonlegierungen mit metallischer blanker Oberfläche untersucht. Es ergab sich, dass sich Wasserstoff am leichtesten an reinem Antimon abscheidet, am schwersten an reinem Blei. Die Blei-Antimonlegierungen nehmen eine mittlere Stelle ein. Für diese Spannungsdifferenzen wurden folgende Werte gefunden:

Reines Blei	0,00,
Blei mit 5 Proz. Antimon .	0,10,
„ „ 24 „ „ . .	0,30,
reines Antimon	0,31.

Die Werte der Spannungsdifferenzen sind von der angewendeten Stromdichte fast unabhängig. Die angegebenen Werte wurden beobachtet bei einer Stromdichte von etwa 0,03 bis 1 A. pro Quadratdecimeter. Dagegen spielt die Beschaffenheit der Oberfläche eine sehr grosse Rolle. Den Werten ist also keine zu allgemeine Bedeutung beizulegen.

Um zu zeigen, dass diese Spannungsunterschiede nicht durch das verschiedene elektromotorische Verhalten der Stoffe begründet sind, wurde der Einfluss festgestellt, welchen ein Zusatz von Antimon zur negativen Elektrode auf die Ruhespannung des Akkumulators hat. Es ergaben

sich folgende Werte (mittels Kompensation gemessen):

Weichblei	2,10,
5 Proz. Antimon	2,10,
24 „ „	2,08,
reines Antimon	1,58.

Es erweist sich also, dass auf die Ruhespannung des Akkumulators Antimonzusatz zur negativen Platte selbst in grossen Quantitäten fast ohne Einfluss ist. Die Wirkung des Antimons besteht demnach nur darin, dass es die Wasserstoffbildung erleichtert. In der That beobachtet man, dass sich bei gleicher Stromstärke an den Antimonlegierungen kleinere Wasserstoffbläschen bilden, als bei reinem Blei.

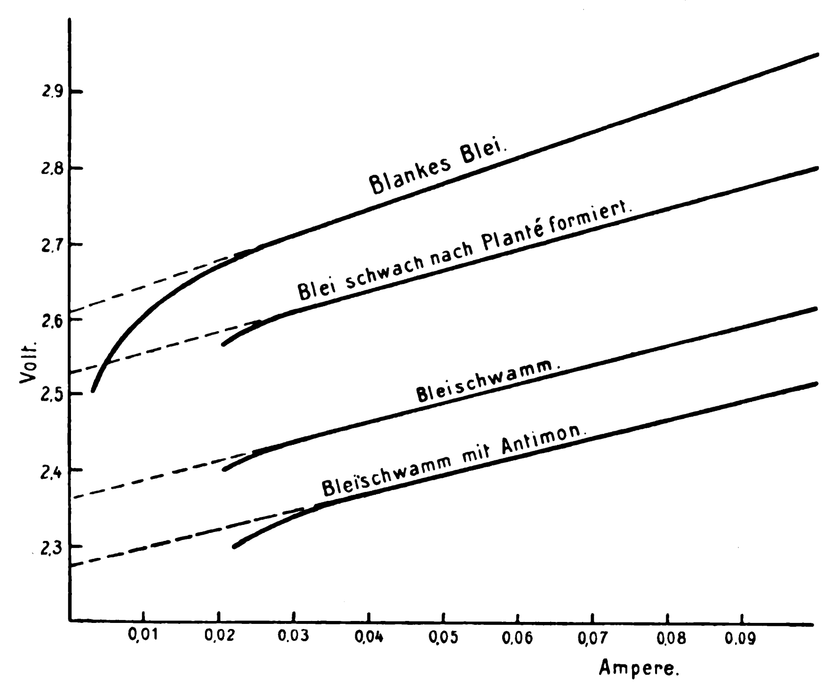


Fig. 9.

Es war ferner zu untersuchen, wie sich reiner und antimonhaltiger Bleischwamm in Bezug auf Wasserstoffabscheidung verhalten.

Die zu untersuchende Bleischwammelektrode wurde in der Weise hergestellt, dass ein Bleidraht mit einem Gemisch von Glätte, Glycerin und Wasser überzogen und dann durch den Strom in Schwefelsäure reduziert wurde. Der antimonhaltige Bleischwamm wurde dann aus einer solchen Elektrode dadurch erhalten, dass man ihr ein Antimonstäbchen als Anode gegenüberstellte und Strom durchschickte. Das Antimon wurde dadurch auch schwammförmig niedergeschlagen.

Es wurden hier nicht Spannungsdifferenzen, sondern die totale Ladespannung des Akkumulators beobachtet, dessen Positive eine grosse geladene Superoxydplatte, dessen Negative die zu untersuchende kleine Elektrode war. Es wurde mit einem einohmigen Ampèremeter die Stromstärke und mit einem Voltmeter der Spannungsabfall im Element plus Ampèremeter bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 9 graphisch dargestellt. Es zeigte sich, dass sich Wasserstoff am leichtesten an einer antimonhaltigen Bleischwammelektrode ausscheidet, bei einer um 0,1 Volt höheren Spannung am reinen Bleischwamm und bei noch erheblich höherer Spannung am metallischen Blei. Das hat die praktische Folge, dass sich Wasserstoff bei einer formierten negativen Platte immer am Bleischwamm und nicht am Gitter oder Rahmen abscheiden muss, da an der Masse die geringere Gegenspannung zu überwinden ist.

Zu beachten ist, dass namentlich bei schwachen Strömen die Spannung, bei der sich Wasserstoff entwickelt, zuerst kleinere Werte zeigt, als in der graphischen Darstellung angegeben ist. Erst allmählich stellt sich der richtige konstante Wert der Spannung ein. Für dies Verhalten lässt sich einerseits als Grund angeben, dass der Wasserstoff die Poren des Bleischwammes vollkommen ausgefüllt haben muss, bevor er seine Gegenspannung voll äussern kann, und anderseits, dass noch so viel Blei herauselektrolysiert werden muss, dass sich die Bleisulfatkonzentrationskette[1]) konstant einstellt.

Ausser mit dem durch Reduktion von Glätte dargestellten Bleischwamm wurde noch ein Versuch angestellt mit Bleischwamm, der in ganz dünner Schicht durch Formation nach Planté auf einem Bleistab erzeugt war. Der Versuch

1) Nernst und Dolezalek l. c.

ergab das zu erwartende Resultat, dass die Wasserstoffentwicklungsspannung zwischen der des blanken Bleies und der des Bleischwammes in dicker Schicht liegt.

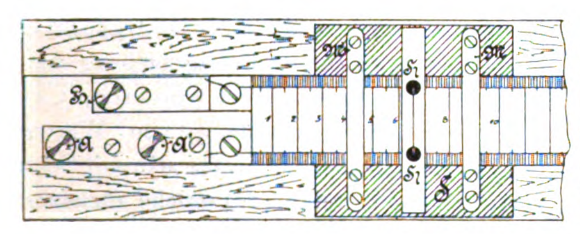
Die Versuche haben also das Ergebnis, dass die zur Wasserstoffentwicklung notwendige Ueberspannung ganz wesentlich abhängig ist von dem Material der negativen Elektrode. Die Anwesenheit von Antimon im Gitter allein zwar kann die Ladespannung nicht herabdrücken, denn der Wasserstoff scheidet sich selbst bei grossen Stromstärken fast vollständig an der Masse ab, wo die geringere Ueberspannung zu überwinden ist. Kommt aber allmählich während des Betriebes des Elementes Antimon in die Masse hinein, so sinkt die Ladespannung des Elementes beträchtlich.

So erklärt also die neue Theorie der Ueberspannung diese den Akkumulatorenpraktikern wohl nicht unbekannten Thatsachen. Vielleicht giebt es noch andere Erscheinungen der Praxis, auf die diese neue Theorie plötzlich ein neues Licht wirft.

ÜBER EINE VON H. LUGGIN ANGEGEBENE ANORDNUNG DES GEFÄLLSDRAHTES FÜR POLARISATIONSMESSUNGEN.

Von *F. Haber*.

In folgendem ist die Anordnung eines Gefällsdrahtes beschrieben, welche mein verstorbener Freund und Kollege Hanns Luggin angegeben und von Peter Stoë in Heidelberg hat ausführen lassen. Ich habe diese Anordnung durch. Die in Fig. 10 durch schwarze Kreise gekennzeichneten Näpfe sind cylindrisch gebohrt und haben 7 mm Durchmesser. Die exakte Schlittenführung ist durch die abschraubbaren Messingbänder *MM* gesichert. Ein Platinbügel, der in das Quecksilber beider Näpfe taucht,



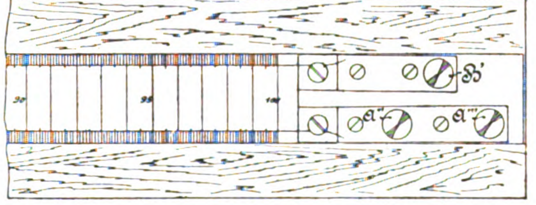


Fig. 10.

seit über einem Jahre in dauernder Benutzung und kann sie als zweckmässig und angenehm im Gebrauche lebhaft empfehlen.

Die Anordnung besteht aus zwei Teilen, der eigentlichen Brücke und den mit einer Schaltvorrichtung versehenen Hilfsspulen.

Die Brücke, welche von den Hilfsspulen völlig unabhängig benutzt werden kann, ist in Fig. 10 dargestellt. Ein Platiniridiumdraht (10 $^0/_0$ *Ir*) ist über einem Metermaassstab ausgespannt und dient als Gefällsdraht. Durch die Klemmen *A*, *A'*, *A''*, *A'''* können an seinen Enden Verbindungsdrähte angeschlossen werden. Parallel dazu ist ein zweiter Draht aus gleichem Material mit den Anschlussklemmen *B*, *B'* gespannt. Beide Drähte laufen durch die Quecksilbernäpfe *HH* des Hartholzschlittens *S* hin- vermittelt deren elektrischen Kontakt. Ist dieser Bügel eingesetzt und zwischen *A* und *A'''* eine Stromquelle geschaltet, so kann zwischen *A'* und *B* von deren Spannung ein beliebiger Bruchteil abgenommen werden, welcher in jeder Schlittenstellung durch den Quotienten:

$$\frac{\text{Drahtlänge vom Brückenanfang bis zum Schlitten}}{\text{Drahtlänge vom Brückenanfang bis zum Brückenende}}$$

definiert ist. Die frei gespannte Drahtlänge beträgt 1007 mm, d. i. 1000 mm plus dem Napfdurchmesser. Die Leitfähigkeit des Quecksilbers im Napf wird als unendlich gross gegen die des darin liegenden Drahtstückes betrachtet. Die Teilung des Maassstabes beginnt links mit 0,15 cm und nicht mit 0,0. Die Wandstärke des Napfes in der Drahtrichtung ist 0,15 cm. Diese Drahtlänge bleibt also eingeschaltet, wenn der

Schlitten ganz an den Brückenanfang geschoben ist, so dass die Seitenwand des Schlittensteges mit dem Anfang des Gefällsdrahtes zusammenfällt. Indem man die Maassstablänge 0,15 cm auf diesen Punkt verlegt, erreicht man, dass die an der linken Seitenwand des Schlittensteges abgelesenen Zahlen des Maassstabes den Centimetern der wirklich eingeschalteten Brückenlänge gleich werden. Schiebt man den Schlitten ganz an das Brückenende, so fällt die linke Seitenwand des Schlittensteges mit der Drahtlänge 997 mm zusammen. Die eben erläuterte Maassstabverschiebung um 1,5 mm bedingt, dass

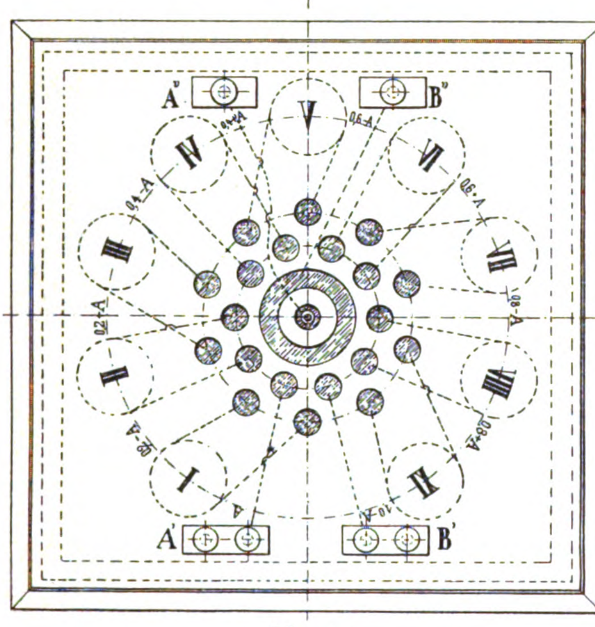


Fig. 11.

man die in Wirklichkeit eingeschaltete Drahtlänge von 998,5 mm an der linken Seitenwand des Schlittensteges bei dieser Endstellung abliest. Somit bilden 0,15 % und 99,85 % die Grenzen, in denen durch Schlittenverschiebung ein abgezweigtes Gefälle variiert werden kann.

Für die Benutzung der Brücke ist zu beachten, dass Verunreinigung des Quecksilbers mit fremden Metallen in den Näpfen *HH* Kaliberfehler bedingt, weil das Quecksilber dann bei Verschiebungen des Schlittens am Gefällsdraht haftet. Man vermeide deshalb sorgfältig insbesondere Kupferdrähte in das Quecksilber dieser Näpfe zu tauchen. Die Stärke der beiden Platiniridiumdrähte kann man verschieden wählen, wobei zu beachten ist, dass sehr dünne Drähte leicht mechanische Beschädigung erfahren. Es hat sich — namentlich auch für die Benutzung zum Unterrichte — die Drahtdicke von 0,2 mm geeignet erwiesen.

Mittels der in Fig. 11 dargestellten Vorrichtung lässt sich nun dieser Gefällsdraht an beliebigen Stellen zwischen neun Spulen einschalten, die aus dem gleichen Draht gewickelt sind und untereinander, wie im Vergleich mit dem frei gespannten Draht, den gleichen Widerstand haben[1]). Wenn dieser frei gespannte Draht das x-te Zehntel der so gewonnenen, 10 m langen Brücke darstellt, so genügt eine einfache Drehung der Deckelscheibe (Fig. 13) nach rechts oder nach links, um ihn zum $(x+1)$-ten, bezw. $(x-1)$-ten Zehntel zu machen. Bei diesem Uebergang von einem Zehntel zum anderen kommt ein Kunstgriff vorteilhaft zur Geltung, der bei der Schaltung in Anwendung gebracht ist. Der frei gespannte Draht wird nämlich bei jedem Übergang zum benachbarten Zehntel kommutiert. Ohne diesen Kunstgriff wäre es notwendig, wenn man beispielsweise vom ersten zum zweiten Zehntel übergeht, den Schlitten aus der Stellung 99,85 am Brückenende über die ganze Drahtlänge bis 0,15 cm zurückzuschieben, um den nächsten ablesbaren Wert von 100,15 cm zu erreichen. Die Einstellung von Werten an diesen Übergangsstellen wäre also mit Schlittenverschiebungen verknüpft, welche für einen einzelnen Beobachter, dessen Auge auf das Messinstrument gerichtet ist, sehr unbequem sind. Die Kommutierung bewirkt, dass der Wert 100,15 an derselben Stelle liegt, die im ersten Brückenzehntel den Wert 99,85 besass. Bezeichnet man danach die abgelesenen Zahlen des Maassstabes mit A, so ist der Brückenwert, wenn der Gefällsdraht als das $(n+1)$-te Zehntel der Brücke eingeschaltet ist, $n \cdot 100 + A$, sofern n eine gerade Zahl ist. Ist aber n eine ungerade Zahl,

1) Ob man es vorzieht, durch Verlängern (Zieheisen) oder Verkürzen der Spulendrähte vollständige Widerstandsgleichheit mit dem frei gespannten Draht herzustellen, oder lieber den Spulen einen etwas geringeren Widerstand lässt, wird von den Umständen abhängen. Im ersten Fall erspart man die Aufstellung und Benutzung einer Korrektionstabelle. Im zweiten Fall vermeidet man Messungen in den letzten Millimetern der frei gespannten Brückenlänge, da der frei gespannte Draht dann etwas mehr als ein Brückenzehntel ausmacht.

so beträgt der Brückenwert $(n + 1)\ 100 - A$. Daraus ergiebt sich für die Stellung des Gefällsdrahtes und die zugehörige Bedeutung der Ablesung am Maassstab folgende Zusammenstellung:

Der Gefällsdraht ist das Zehntel	1	2	3	4
Der Brückenwert der Ablesung A in Centimetern ist	A	$1000 \cdot 0{,}2 - A$	$1000 \cdot 0{,}2 + A$	$1000 \cdot 0{,}4 - A$

Der Gefällsdraht ist das Zehntel	5	6	7
Der Brückenwert der Ablesung A in Centimetern ist	$1000 \cdot 0{,}4 + A$	$1000 \cdot 0{,}6 - A$	$1000 \cdot 0{,}6 + A$

Der Gefällsdraht ist das Zehntel	8	9	10
Der Brückenwert der Ablesung A in Centimetern ist	$1000 \cdot 0{,}8 - A$	$1000 \cdot 0{,}8 + A$	$1000 \cdot 1{,}0 - A$

In Fig. 11 erkennt man die Zeichen A, $0{,}2 - A$, $0{,}4 - A$ u. s. w. auf dem Schaltkästchen, welches die Spulen einschliesst. Die drehbare Deckelscheibe Fig. 12 und 13, welche

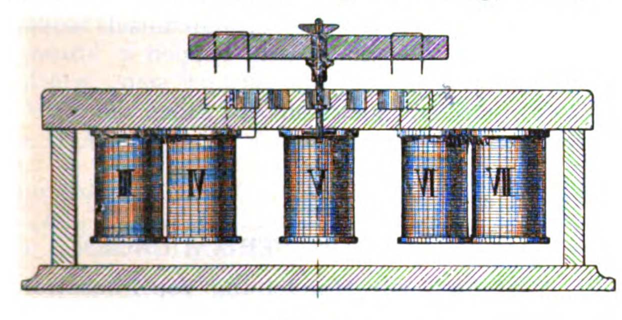


Fig. 12.

die Schaltung vermittelt, trägt (Fig. 13) einen Pfeil, welcher in jeder Stellung auf dasjenige Zeichen weist, das nach vorstehender Darstellung zur Bestimmung der eingeschalteten Drahtlänge zu benutzen ist. Weist also der Pfeil beispielsweise auf $0{,}6 - A$, während die linke Seitenwand des Schlittens bei 58,5 cm der Maassstablänge steht, so sind $0{,}6 \cdot 1000 - 58{,}5$, d. i. 541,5 cm der Gesamtlänge von 1000,0 cm eingeschaltet.

Das in Fig. 11 dargestellte Schaltkästchen wird für die geschilderte Benutzung mit seinen Klemmen A'' und B'' an den frei gespannten Gefällsdraht mittels widerstandsloser Drähte angeschaltet. Bei A' und B' wird das Messelement (Akkumulator oder ähnliches) angeschlossen. Zur Erläuterung des Stromganges sei angenommen, dass die Deckelscheibe, mit dem Pfeil auf A weisend, eingesetzt ist. Dann cirkuliert der Strom (Fig. 11) wie folgt: Eintritt bei A'. Direkte Verbindung nach A'', Durchgang durch den frei gespannten Gefällsdraht und von dort nach B'', sodann Durchgang durch die Spulen *I*, *II*, *III* bis einschliesslich *IX* und Rückkehr nach B' zum anderen Pol des Messelementes. Dreht man jetzt die Deckelscheibe in die Stellung $0{,}2 - A$, so läuft der Strom wie folgt (Fig. 11): Eintritt bei A', durch Spule *I* nach B'', von dort durch den frei gespannten Gefälldraht und dann nach A'', schliesslich durch die Spulen *II*,

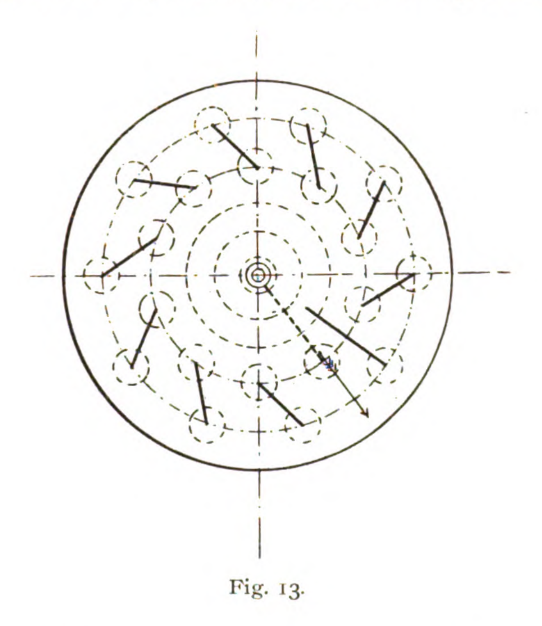


Fig. 13.

III, *IV* u. s. w. nach B' zum anderen Pole der Messzelle.

Im übrigen bedürfen wohl Fig. 11 und 12 keiner weiteren Erläuterung. Die Verbindung der Spulen mit den Quecksilbernäpfen, die in Gestalt zweier konzentrischen, ringförmigen Gruppen um einen Mittelnapf und eine mit Quecksilber gefüllte Rinne liegen, welche diesen mittelsten Napf zunächst umgiebt, erfolgt durch Kupferdrähte, deren blankes Ende durch den Napfboden geführt ist. Die Kontakte der drehbaren Deckelscheibe (Fig. 13) sind ebenfalls von Kupfer, und die Einzelheiten dieses Stückes sind aus Fig. 12 und 13 zu entnehmen. Der Schaltkasten mit Deckel misst 21 : 21 : 12 cm.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds. H. T. Calvert. Annal. d. Physik (Wied. Ann.) (4), **1**, 483—485 (1900). Wasserstoffsuperoxydlösung in Wasser von 45,9 % (d. h. 45,9 g H_2O_2 in 100 ccm Lösung), von der Dichte 1,144 bei 18° zeigte für Wellen von 75 cm Länge keine Absorption. Die Dielektrizitätskonstante war 84,7. Berechnet man nach der Mischungsregel (Wasser = 81) die Dielektrizitätskonstante des reinen Wasserstoffsuperoxyds (die Dichte desselben zu 1,5 angenommen), so erhält man die Zahl 92,8. Dieses Resultat, dass sie höher ist als die des Wassers, und H_2O_2 keine anomale elektrische Absorption hat, steht im Einklang mit der Voraussage Brühls, welcher keine Hydroxylgruppen in H_2O_2 annimmt und wegen seiner disponiblen Valenz eine abnorm grosse Dielektrizitätskonstante erwartet hat.

H. D.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. A. T. Wright. D. R. P. Nr. 108127 vom 23. Juli 1898. In einem früheren Patent, Nr. 102774, hat der Erfinder eine Quecksilberkathode beschrieben, deren Wesen darin besteht, dass eine innere, rotierende Zelle, welche an ihrem Boden geschlossen, jedoch mit unten offenen Rohrstutzen versehen ist, in das Quecksilber eintaucht und somit eine rasche Bewegung dieses Quecksilbers im Sinne der Rotation des inneren Gefässes hervorbringt. Diese Bewegung wird durch die auf dem Boden des äusseren Gefässes angeordneten Rippen so gerichtet, dass ein fortwährendes Cirkulieren des Quecksilbers nicht nur im Sinne der Rotation, sondern vor allem auch von innen nach aussen vor sich geht.

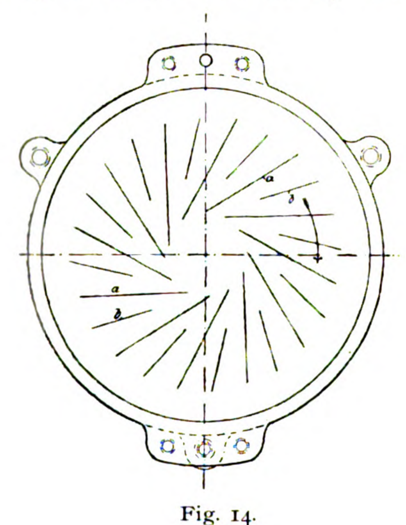


Fig. 14.

Es hat sich herausgestellt, dass bei der Anordnung der Rippen in rein radialer Richtung, wie im Hauptpatent angegeben, ein so starkes Aufstauen des Quecksilbers vor sich geht, dass es, der Centrifugalkraft folgend, am Rande des äusseren Gefässes aufsteigt. Es ist nicht vorteilhaft, diesen Uebelstand etwa durch Verringerung der Höhe der Rippen zu beseitigen, da hiermit die Durchmischung des Quecksilbers geringer und ungleichmässig würde. Ordnet man jedoch die Rippen, wie in der Fig. 14 dargestellt ist, derart an, dass sie von der reinen radialen Richtung im Sinne der Drehrichtung des Gefässes etwas abweichen, so erhält man einerseits eine gute Durchmischung des Amalgams und des Quecksilbers, während man anderseits eine einen energischen, doch nicht allzu heftigen Wellenschlag verursachende Bewegung des Quecksilbers von innen nach aussen erreicht. — Zwischen den Rippen *a* können noch kurze Rippen *b* angeordnet sein, welche dann vorteilhaft gleichfalls im Sinne der Drehrichtung geneigt sind.

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken. A. Wieczorek. D. R. P. Nr. 111639 vom 2. Februar 1898. Die vorliegende Erfindung bezweckt die Herstellung von Eisenphosphin aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken, z. B. Thomasschlacke, unter Benutzung der Eigenschaft der Kohle, bei hoher Temperatur auf die Erdmetalle der Phosphate carbidbildend einzuwirken.

Ein geeignetes Gemisch von Kohle und solcher Schlacke, etwa Thomasschlacke, wird in ähnlicher Weise wie bei der Herstellung von Carbid im elektrischen Ofen erhitzt. Vorausgesetzt, dass das Bad einen genügenden Gehalt an Metall (Eisen und als ständigen Begleiter Mangan) besitzt, so tritt nicht eine Sublimation des Phosphors ein, sondern der Phosphor wird in statu nascendi von dem Metall (*Fe*, *Mn*) als Phosphin gebunden. Die Reaktion verläuft für Eisenphosphin nach folgender Gleichung, welche für den Hauptbestandteil der Thomasschlacke, Tetracalciumphosphat, gewählt ist:

$$P_2O_5 \cdot 4\,CaO + 6\,Fe + 17\,C$$
$$= 4\,CaC_2 + Fe_6P_2 + 9\,CO.$$

Ebenso entsteht Metallphosphin, wenn statt des Metalles die Oxyde des mit Phosphor zu verbindenden Metalles im Bade zugegen sind,

was sich für Fe_2O_3, statt Fe im vorigen Beispiel, durch folgende Gleichung erklären lässt:

$$P_2O_5 \cdot 4\,CaO + 3\,Fe_2O_3 + 26\,C = 4\,CaC_2 + Fe_6P_2 + 18\,CO.$$

Phosphine mit verschiedener prozentualer Zusammensetzung lassen sich dadurch herstellen, dass man den Gehalt an Metall (Fe, Mn) im Verhältnis zu demjenigen an Phosphor im Bade ändert, was erforderlichenfalls durch entsprechende Zuschläge an Metall oder Metalloxyden geschieht.

Das Eisenphosphin ist insbesondere für den Thomasstahlprozess verwendbar, indem durch den Zusatz desselben phosphorarmes Roheisen konvertierfähig gemacht werden kann. H. D.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

J. Walker und W. Cormack (Proceedings Chem. Soc. **16**, 58) haben bei der **Elektrolyse des Methylesterkaliumsalzes der *o*-Kamphersäure** Isolauronolsäure erhalten

$$2\,C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\COO-\end{matrix}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}\right. + C_8H_{13}\cdot COOCH_3 + CO_2$$

und daraus optisch inaktive Isolauronolsäure $C_8H_{13}\cdot COOH$ dargestellt. (Siehe auch Jahrb. für Elektroch. **3** [1896], 249.) E.

J. Schmidt (B. **33**, 871—877) macht vorläufige Mitteilungen über die **elektrolytische Oxydation von Ketoximen**; arbeitet man mit geringer Anodenstromdichte bei niedriger Temperatur unter Anwendung von Platinelektroden in sehr verdünnter Schwefelsäure als Lösungsmittel und Elektrolyt, so erhält man mit oder ohne Diaphragma aus Acetoxim zwei Nitrosoverbindungen. Die eine ist flüssig, sehr leicht zersetzlich und besitzt die Zusammensetzung $C_3H_6N_2O_4$; ihre Struktur ist unbekannt; die andere erweist sich als Propylpseudonitrol $(CH_3)_2C<\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix}$ und verdankt ihre Entstehung einer sekundären Reaktion. Ein Teil des Acetoxims zerfällt unter Abgabe von Stickstoffoxyden, und diese verwandeln noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol im Sinne der von R. Scholl (B. **21**, 508) entdeckten Methode zur Gewinnung von Pseudonitrolen:

$$4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=NOH + 3\,N_2O_4 = 4\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Das elektrolytische Verfahren hat keine Bedeutung als Darstellungsmethode. E.

D. R.-P. Nr. 108427 (von 1898) der Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld bezieht sich auf ein **Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern** und bildet einen Zusatz zum D. R.-P. Nr. 100234 (Zeitschr. f. Elektroch. **5**, 435), wodurch die dort beschriebene Arbeitsweise auf die oben genannten drei Klassen von Nitrokörpern ausgedehnt wird. Es finden sich Angaben über die Reduktion von *m*-Nitrochlorbenzol [Strukturformel: Benzolring mit H, H, NO_2, H, Cl, H] zu *m*-Dichlorazoxybenzol [Strukturformel: $ClC_6H_4-N(O)-N-C_6H_4Cl$], *m*-Dichlorazobenzol [Strukturformel: $ClC_6H_4-N=N-C_6H_4Cl$], *m*-Dichlorhydrazobenzol [Strukturformel: $ClC_6H_4-NH-NH-C_6H_4Cl$] und Umlagerung dieses Stoffes in *m*-Dichlorbenzidin [Strukturformel: Diphenyl mit je Cl und NH_2]; ferner über die Gewinnung von Azobenzol-*m*-Disulfonsäure [Strukturformel: $SO_3H\cdot C_6H_4-N=N-C_6H_4\cdot SO_3H$] und Benzidin-*m*-Disulfonsäure [Strukturformel: Diphenyl mit je SO_3H und NH_2] aus *m*-Nitrobenzolsulfonsäure [Strukturformel: Benzolring mit H, H, NO_2, H, SO_3H, H], Azobenzol-*o*-Dicarbonsäure $\underset{(2)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{N}=NC_6H_4\cdot\underset{(2)}{COOH}$ und *o*-Diamidodiphensäure

$$\begin{matrix}(3)\ COOH\\(4)\ NH_2\end{matrix}>C_6H_3\underset{(1)}{-}C_6H_3<\begin{matrix}COOH\ (3)\\NH_2\ (4)\end{matrix}$$

aus *o*-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2}\cdot C_6H_4\cdot\underset{(2)}{COOH}$, schliesslich Azobenzol-*m*-Dicarbonsäure

$$\underset{(3)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{N}=NC_6H_4\cdot\underset{(3)}{COOH}$$

und Benzidin-*m*-Dicarbonsäure

$$\begin{matrix} (2)\ COOH \\ (4)\ NH_2 \end{matrix} > C_6H_3 \underset{(1)}{—} C_6H_3 < \begin{matrix} COOH\ (2) \\ NH_2\ (4) \end{matrix}$$

aus *m*-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$.

E.

D. R.-P. Nr. 109013 (1898) von Dr. M. Otto — **Verfahren zur Gewinnung von Jodoform** — deckt sich mit dem Engl. Pat. Nr. 16122, welches bereits in dieser Zeitschrift (**6**, 171) als praktisch wertlos charakterisiert ist. E.

P. Pierron (Bull. Soc. Chim. Paris, **21**, 780 bis 785) hat bei Untersuchungen über die **elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper** in saurer Lösung allgemeine Gesetzmässigkeiten gefunden. Als Kathodenflüssigkeit diente eine Lösung des betreffenden Nitrokörpers in 10- bis 15prozentiger alkoholischer Schwefelsäure, als Anodenflüssigkeit 15- bis 20prozentige Schwefelsäure, als Kathode Nickel, als Anode Platin; die Stromdichte betrug 4 bis 7,5 A. auf 1 qdm.

Bleibt die Temperatur unter 15 bis 20°, so erhält man die β-Alkylhydroxylamine,

$$R \cdot NO_2 + 4\ H = R \cdot NHOH + H_2O,$$

steigt sie auf 70 bis 75°, die Amine

$$R \cdot NO_2 + 6\ H = R \cdot NH_2 + 2\ H_2O.$$

So wurde erhalten:

aus Nitromethan β-Methylhydroxylamin, bezw. Methylamin,

aus Nitroäthan β-Aethylhydroxylamin, bezw. Aethylamin,

aus *n*-Nitropropan β-*n*-Propylhydroxylamin, bezw. *n*-Propylamin.

Verwickelter wird der Reduktionsvorgang, wenn die Kathodenflüssigkeit konzentrierte Salzsäure oder 90prozentige Schwefelsäure enthält. Im wesentlichen entsteht hierbei ein Oxim, welches sich dann in Hydroxylamin und Aldehyd, bezw. Keton spaltet, also beispielsweise:

$$CH_3NO_2 + 2\ H = CH_2 = NOH + H_2O$$
$$= NH_2OH + CH_2O.$$

E.

Die als Oxydationsmittel in der organisch-chemischen Technik vielfach verwendete Chromsäure wird nach einem Verfahren der Höchster Farbwerke (D. R.-P. Nr. 103860) auf elektrochemischem Wege regeneriert, und zwar derart, dass die sauren Chromalaunlaugen, welche bei der Oxydation abfallen, an einer Bleianode in ein Gemisch aus Chromsäure, Alkalisulfat und Schwefelsäure zurückverwandelt und wieder in den Betrieb eingeführt werden. Ein Patent von Fr. Darmstädter (D. R.-P. Nr. 109012 (1897) unter dem Titel: **Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade**, will in dem Oxydationsgemisch selbst an der Anode fortlaufend Chromsäure erzeugen, Oxydationswirkung unter Verwandlung in Chromsulfat ausüben lassen und dieses wieder in Chromsäure überführen, so dass stets nur eine kleine Menge Chromsäure im Gemenge vorhanden ist und das Chrom gewissermaassen nur als Sauerstoffüberträger dient, indem es in Berührung mit der Anode ununterbrochen in den sechswertigen Zustand, in Berührung mit der organischen Substanz in den dreiwertigen Zustand übergeht. Als Beispiele werden genannt, aber nicht beschrieben, die Darstellung von Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$ aus Aethylalkohol $CH_3 \cdot CH_2\,OH$, Chinon $C_6H_4O_2$ aus Anilin $C_6H_5NH_2$, Phtalsäure $C_6H_4(COOH)$, aus Naphthalin $C_{10}H_8$, Anthrachinon $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$ aus Anthracen $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$. E.

Durch das D. R.-P. Nr. 108838 (1899) hat sich die Société chimique des usines du Rhône anc. Gilliard, Monnet et Cartier die **Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceïngruppe mit Hilfe des elektrischen Stromes** schützen lassen. Die Lösungen der Fluoresceïne in Alkalilauge oder Alkalicarbonaten werden unter Anwendung eines Diaphragmas derart elektrolysiert, dass sie als Anodenflüssigkeit dienen und das Halogen, insbesondere Brom oder Jod, in den Anodenraum eingetragen wird. Die bekannten Eosine werden hierbei in grosser Reinheit und vorzüglicher Ausbeute erhalten. Da der Strom den bei der Halogenisierung entstehenden Halogenwasserstoff wieder in verfügbares freies Halogen umwandelt, so ist nur die thatsächlich in das Fluoresceïn eintretende Menge Halogen für die Eosinbildung erforderlich, ein Umstand, der bei Brom und noch mehr bei Jod sehr ins Gewicht fällt. E.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1900.

Vielfach geäusserte Wünsche haben eine Verlegung der Hauptversammlung in **Zürich** auf den

5. bis 8. August 1900

notwendig gemacht. (Tagesordnung nebenstehend.)



Vorläufige Tagesordnung.

Sonntag, den 5. August:
Begrüssungsabend.

Montag, den 6. August:
Vormittags: Geschäftliche Sitzung und Vorträge.
12½ Uhr: Zwangloses Mittagessen.
Nachmittags: Vorträge.
Abends: Konzert.

Dienstag, den 7. August:
Vormittags: Vorträge.
Gabelfrühstück im Bellevoirpark, gestiftet von der Ortsgruppe Zürich.
Nachmittags: Ausflug auf den Uetliberg oder Besichtigungen (Institute des eidgen. Polytechnikums, der Maschinenfabrik Oerlikon, des Schweizerischen Landesmuseums).
Abends: Festessen.

Mittwoch, den 8. August:
Ausflug.

Die Ortsgruppe Zürich empfiehlt dringend, Wohnung beizeiten voraus zu bestellen, da der Fremdenzufluss in Zürich in diesem Jahre abnorm gross ist, und ersucht weiter, bei den Anmeldungen auf unsere Versammlung Bezug zu nehmen.

Die Ortsgruppe bezeichnet folgende Hotels ersten Ranges: Baur au Lac, Baur en ville, Bellevue, Victoria, Grand Hotel Dolder, Züricher Hof, National. Zweiten Ranges: St. Gotthard, Central, Limmathof, Habis, Hotel garni Wanner, Europäischer Hof, Mythen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Die **Ortsgruppe Frankfurt a. M.** hielt am 10. März die VIII. Sitzung im Hörsaale des physikalischen Vereins ab, der ihr in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt war. Zu diesem Abend waren Einladungen an mehrere befreundete Vereine ergangen, und es hatte sich ein zahlreicher Kreis versammelt, der die Ausführungen des Herrn Privatdozenten Dr. R. Luther aus Leipzig: „Ueber Oxydations- und Reduktionsketten", mit grossem Interesse anhörte. Auf den Vortrag, dessen Inhalt unten kurz angegeben ist, folgte ein gemütliches Beisammensein im Bürgerverein.

Am 23. Mai fand die IX. Sitzung statt. An Stelle des statutengemäss ausscheidenden und nicht wieder wählbaren ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. M. Le Blanc, wurde für das nächste Vereinsjahr Herr Professor Dr. M. Freund in den Vorstand gewählt. Ferner wurde beschlossen, dass die Ortsgruppe mit den beiden anderen chemischen Vereinen Frankfurts zusammengehen solle, um den auf den 31. Juli h. a. fallenden 100jährigen Geburtstag Wöhlers durch Anbringung einer einfachen Gedenktafel an seinem Geburtshause in dem nahe benachbarten Eschersheim zu feiern. Sodann sprach Herr Dr. K. Norden: „Ueber ein elektrochemisches Messverfahren". Der Inhalt des Vortrages ist den Lesern unserer Zeitschrift zum Teil schon bekannt. Mit einer längeren Diskussion schloss die Sitzung.

Ueber Oxydations- und Reduktionsketten.

Von R. Luther.

Redner stellt den Erfahrungssatz an die Spitze, dass nur freiwillige Vorgänge zum Aufbau von galvanischen Elementen verwertbar sind, und dass dementsprechend die E. M. K. eines Elementes durch Stromentnahme nur kleiner, nie grösser werden könne. Die Anwendung dieser Sätze wird am Daniellelement erläutert und ergiebt als allgemeinsten Ausdruck der Erfahrung die Regel: Die E. M. K. eines Elementes, in welchem ein gegebener Vorgang verwertet wird, ist um so grösser, je konzentrierter die verschwindenden, und je verdünnter die entstehenden Stoffe sind. Dies wird durch einen Versuch am Daniellelement demonstriert, wobei Redner zeigt, dass die Säure des Zink-, resp. Kupfersalzes, keinen grossen Einfluss hat. Die eigentlichen Stoffe, von deren Konzentrationen die E. M. K. des Daniellelementes abhängt, sind also der Zinkbestandteil des Zinksalzes und der Kupferbestandteil des Kupfersalzes. Vortragender zeigt an einer Reihe von Beispielen aus der analytischen Chemie, dass bei den meisten Salzreaktionen eine derartige Unabhängigkeit der Reaktionen des einen Anteils von der Natur des anderen vorhanden ist, so dass man die Thatsachen am besten dadurch beschreibt, dass man beiden Anteilen eines Salzes eine Sonderexistenz zuschreibt und die Lösung eines Salzes als ein Gemenge von den beiden Anteilen auffasst. Die Anteile werden provisorisch durch den Zusatz „ion" gekennzeichnet, also: Zinkion, Cupriion, Sulfation etc.

Redner zeigt ferner, dass man die E. M. K. eines Elementes vom Danielltypus in zwei Summanden zerlegen könne, da z. B. die E. M. K. der Kette Silber, Silbersalz, Kupfersalz, Kupfer sich aus den E. M. K. einer Zink | Silber- und einer Zink | Kupfer-Kette berechnen lässt. Man kann also alle Halbelemente in



eine zahlenmässige Reihe ordnen, aus der sich die E. M. K. aller möglichen Kombinationen berechnen lassen. Die Zahlenreihe ist indessen nur für eine gegebene Konzentration der Metalle und eine gegebene Konzentration des Metallions feststehend.

Eine fernere Frage ist die: Welche freiwilligen Vorgänge sind elektromotorisch verwertbar? Die Antwort wird durch das genaue Faradaysche Gesetz gegeben und lautet: Es müssen Oxydations- und Reduktionsvorgänge sein. Vortragender zeigt, dass aus dem Faradayschen Gesetz, wonach die Elektrizitätsleitung in Metallen ohne Stofftransport, in Elektrolyten dagegen nur unter gleichzeitigem Stofftransport vor sich geht, notwendigerweise folgt, dass an den Elektroden Oxydations-, resp. Reduktionsvorgänge erfolgen müssen. Diese Beziehung wird an verschiedenen Beispielen erläutert. Redner giebt bei dieser Gelegenheit eine kurze Skizze der Theorie der elektrolytischen Dissociation, betont aber, dass die Vorstellung nebeneinander frei existierender, elektrisch geladener Stoffe nur ein sehr bequemes Bild ist, um die experimentellen Thatsachen: die unabhängige Reaktion beider Ionenarten eines Salzes, die Vorgänge bei der Elektrolyse, das Aneinandergebundensein von Oxydations- und Reduktionsvorgängen, die Valenzlehre u. a., zu beschreiben, und warnt vor allzu detailliertem Ausbau dieses Bildes. Schon die gebräuchliche Pluralform: Wasserstoffionen, Chlorionen, enthalte mehr, als den wirklichen Thatsachen entspricht.

Es sind nach obigem eigentlich sämtliche stromliefernde Vorgänge Oxydations- und Reduktionsvorgänge, doch unterscheidet man zweckmässig sogen. „chemische Ketten", bei denen das Elektrodenmaterial am Oxydations-, resp. Reduktionsvorgange nicht beteiligt ist, von der gewöhnlichen, vom Typus des Daniellelements, bei dem z. B. die Zinkelektrode gleichzeitig Strom zuführt und dabei zu Zinkion oxydiert wird. Nur die ersteren sollen näher betrachtet werden.

Es lassen sich für sie genau dieselben Beziehungen ableiten, wie für das Daniellelement: Je konzentrierter die durch den Strom verschwindenden, je verdünnter die durch den Strom entstehenden Stoffe sind, um so stärker ist das Element. Es lassen sich für solche „chemische Ketten" ebenfalls die Halbelemente (für gegebene Konzentrationen) in eine Zahlenreihe zusammenstellen, welche die E. M. K. aller Kombinationen berechnen lässt. Diese Reihe würde auch die Stärke der Oxydationswirkung ausdrücken; an dem einen Ende würde das stärkste Reduktionsmittel, an dem anderen das stärkste Oxydationsmittel (d. h. das schwächste Reduktionsmittel) stehen. Der Vortragende wählt die Oxydation von Ferrosalz durch Chromat zum Aufbau eines Elementes und erläutert, dass hier, wie beim Daniellelement, die direkt aufeinander reagierenden Stoffe räumlich getrennt sein müssen, und dass Zusätze indifferenter Stoffe die E. M. K. nicht merklich ändern. Die E. M. K. ändert aber sofort ihren Wert, wenn man z. B. zur Ferro-Ferriseite Natriumacetat, oder zur Chromat-Chromsalzseite Säure zusetzt. Da nämlich bei der Reduktion von Chromat zu Chromsalz die Lösung alkalischer wird, d. h. weil Wasserstoffion verschwindet, muss Erhöhung der Konzentration von Wasserstoffion den Vorgang begünstigen, die oxydierende Wirkung von Chromat erhöhen und die E. M. K. steigern. Die Erhöhung der oxydierenden Wirkung von Chromat durch Säure ist eine analytisch-chemisch wohlbekannte Thatsache. Ebenso bekannt ist die Erhöhung der reduzierenden Kraft von Ferrosalz durch Zusatz von Natriumacetat. Der Grund ist der, dass Ferriacetat sehr wenig dissociiert ist. Durch Zusatz von Acetion muss eine gewisse Menge Ferriion verschwinden, und mithin der Uebergang von Ferroion in Ferriion begünstigt werden.

Auf Grund dieser Ueberlegungen kann man scheinbar ein perpetuum mobile konstruieren: Da eine stark saure Chromat-Chromsalzlösung ein weit stärkeres Oxydationsmittel als eine alkalische ist, so kann man beide Lösungen zu einem Element kombinieren, in welchem beim Stromschluss auf der einen Seite genau der entgegengesetzte Vorgang stattfindet, wie auf der anderen. Vortragender demonstriert die sehr erhebliche E. M. K. eines derartigen Elementes und betont, dass der Widerspruch nur scheinbar ist, da eine etwas eingehendere Analyse ohne weiteres ergiebt, dass der Strom hier indirekt durch die Neutralisation der Säure mit der Base geliefert wird.

Der Vortragende zeigt ferner, dass man auf Grund der angestellten Ueberlegungen auch über E. M. K. solcher Oxydationsvorgänge Schlüsse ziehen könne, bei denen mehrere Oxydationsstufen desselben Stoffes beteiligt seien.

Wenn man z. B. untersucht, welche Vorgänge in der Doppelkette:

$$+Cu,\ \overset{A}{CuCl_1,\ CuCl_2},\ Cu-Pt\ \overset{B}{CuCl_1,\ CuCl_2},\ Cu-$$

bei Kurzschluss stattfinden können, so würde sich ergeben, dass, wenn die ganze Kette die Pole, wie bezeichnet, hätte, in A die Konzentration des $CuCl_2$ sich um genau ebensoviel vergrössern müsste, wie in B verringern; wenn die Pole umgekehrt liegen, würde in A die Konzentration des $CuCl_2$ um ebensoviel fallen, wie in B steigen. Es würde also freiwillig ein Konzentrationsunterschied auftreten, was nicht möglich ist, da Konzentrationsunterschiede sich freiwillig nur ausgleichen können. Die gesamte E. M. K. muss also $= 0$ sein, d. h. A und B müssen entgegengesetzt gleiche E. M. K. haben.

Der Vortragende erläutert, dass man bei einer praktischen Messung an Stelle von $CuCl_2$, soweit es mit Kupfer in Berührung ist, ein anderes Cuprisalz nehmen müsse, um eine direkte Einwirkung von Kupfermetall auf $CuCl_2$ zu verhindern; dies ist nach dem früher Gesagten statthaft, da es nur auf die Konzentration des Cupriions ankommt. Der Vortragende zeigt an einem Versuch, dass die beiden Einzelelemente in der That die gleiche und entgegengesetzte E. M. K. haben, dass also das Kupfer in der Cuprisalzlösung einmal +, das andere Mal — Pol ist.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 2. 12. Juli 1900. VII. Jahrgang.

ELEKTROLYTISCHE ZINKGEWINNUNG UNTER ANWENDUNG UNLÖSLICHER ANODEN, VERBUNDEN MIT GLEICHZEITIGER VERWERTUNG DES ANODENMATERIALS.

Von *J. Rontschewsky*.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie (Prof. Borchers) der Königl. Techn. Hochschule Aachen.



Die Schwierigkeiten, welche sich anfänglich der elektrolytischen Abscheidung dichten Zinks aus dessen Salzlösungen unter Anwendung unlöslicher Anoden entgegenstellten, kann man jetzt als überwunden betrachten, nachdem durch zahlreiche Forschungen auf diesem Gebiete nachgewiesen wurde, dass durch Ansäuern des Elektrolyten, Einhalten genügender Aufsteiggeschwindigkeit desselben und richtiger Temperatur, sowie passender Stromdichte an der Kathode die Zinkschwammbildung vollständig vermieden werden kann.

Schon vor mehreren Jahren wurde denn auch die elektrolytische Zinkgewinnung im grossen betrieben, und die Resultate, die man, was Reinheit und Dichte des gewonnenen Metalls betrifft, dabei erhielt, liessen kaum etwas zu wünschen übrig. Wenn trotzdem das Verfahren sich nicht einbürgern konnte, so mögen die Gründe dafür wohl mehr wirtschaftlicher Natur gewesen sein.

Betrachtet man die bis jetzt in Anwendung gewesenen oder vorgeschlagenen Verfahren der elektrolytischen Zinkgewinnung aus wässerigen Salzlösungen dieses Metalls unter Anwendung unlöslicher Anoden, so sieht man, dass bei keinem derselben das Material der letzteren ausgenutzt wird; die Frage, ob es nicht möglich wäre, gleichzeitig mit der Zinkgewinnung auch die Verwertung des Anodenmaterials zu verbinden, ohne dabei die Zinkabscheidung an der Kathode ungünstig zu beeinflussen, verdient daher ein Interesse, zumal ein geringerer Energieaufwand nötig ist, wenn der Sauerstoff, anstatt gasförmig zu entweichen, vom Anodenmaterial gebunden wird. Einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu liefern, war der Zweck vorliegender Arbeit. Es soll hier zunächst der Fall untersucht werden, wo der Elektrolyt eine saure Zinksulfatlösung ist und die Anode aus Blei besteht, also in Bezug auf den Elektrolyten unlöslich ist.

Will man das Material der Anode auf irgend eine Weise ausnutzen, so muss dasselbe zu diesem Zweck zuerst in Lösung gebracht werden, was erreicht werden kann, indem man dem Elektrolyten solche Verbindungen zusetzt, welche während der Elektrolyse ein das Blei auflösendes Anion abspalten. Von den drei für dieses Metall bekannten Lösungsmitteln: der Salpetersäure, Essigsäure und Chlorsäure, kann aus bekannten Gründen nur die letztere in Betracht kommen, und zwar selbstverständlich in Form eines Salzes. Was dieses letztere betrifft, so wurde beschlossen, das Natriumsalz zu verwenden, weil die Benutzung anderer Chlorate ihres hohen Preises wegen zu diesem Zwecke vorläufig ausgeschlossen erscheint.

Setzt man dem Elektrolyten ein Alkalisalz zu, so ändern sich sofort die Verhältnisse, und zwar zu Ungunsten der Abscheidung eines dichten und bleifreien Zinkniederschlages; durch Auftreten des Natriums an der Kathode wird der Elektrolyt an derselben alkalisch, was eine Zinkschwammbildung nach sich ziehen würde, wie es überhaupt bis jetzt noch als unmöglich angesehen wird, auf die Dauer einen dichten Zinkniederschlag aus alkalischen oder neutralen Lösungen zu erhalten; das durch die an der Anode freiwerdende Chlorsäure in Lösung gebrachte Blei könnte sich zusammen mit Zink an der Kathode abscheiden, und schliesslich wäre noch der Einfluss der Chlorsäure selbst in Betracht zu ziehen. Auf den ersten Blick scheint somit ein erfolgreicher Ausgang in Frage gestellt zu sein; die erhaltenen Resultate haben aber das Gegenteil bewiesen, denn die Abscheidung eines dichten, absolut bleifreien Metalls blieb durch den Zusatz des Natriumchlorats unbeeinflusst.

Setzt man einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Zinksulfat zuerst eine sehr geringe, etwa 0,5 Gewichts-Prozente vom Gewichte des Sulfats betragende Menge Natrium-

chlorat zu, so können, falls gewisse, unten näher zu besprechende Bedingungen eingehalten werden, folgende Vorgänge während der Elektrolyse stattfinden:

Neben der elektrolytischen Zersetzung des Zinksulfats wird auch eine solche des Natriumchlorats vor sich gehen, und das an der Anode freiwerdende Chlorsäureanion wird zuerst, also ehe noch die durch den ebenfalls an der Anode auftretenden SO_4-Rest bedingte Bildung von Bleisulfat vor sich gegangen ist, eine gewisse Menge Blei auflösen. Erst auf dieses nun in Lösung befindliche Bleichlorat wirkt das Schwefelsäureanion unter Bildung von Bleisulfat, welches weiter nach der Reaktion:

$$PbSO_4 + SO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4$$

in Bleisuperoxyd umgewandelt wird: das ganze Bleichlorat wird in Bleisulfat unter Freiwerden von Chlorsäure umgesetzt. Man ersieht hieraus, dass die Superoxydbildung nicht direkt auf der Anodenplatte, sondern teilweise in einer sehr nahen Entfernung von derselben stattfindet; das gebildete Superoxyd kann daher nicht fest an der Anode haften, sondern muss von derselben abfallen. Zink und Natriumhydroxyd entstehen an der Kathode. Steigert man nun den Gehalt des Elektrolyten an Natriumchlorat, so wird die oben erwähnte Reaktion recht bald in den Hintergrund treten; die Rolle des Fällungsmittels übernimmt dann das Wasser; es bildet sich ein Niederschlag von Bleihydroxyd, mehr oder weniger mit Bleisulfat verunreinigt; wird schliesslich die Menge des Chlorats im Verhältnis zu der des Sulfats recht gross und die Lösung konzentriert, so nähert man sich mehr und mehr der Bleielektrolyse, da nicht alles Blei ausgefällt werden kann.

Man hat hier somit zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich:

1. Elektrolyse von Zinksulfatlösungen, welche geringe Mengen von Chlorat enthalten und

2. Elektrolyse solcher mit grösserem Chloratgehalt.

In nachfolgendem sollen beide Fälle einzeln behandelt werden.

I. Elektrolyse unter Anwendung geringer Mengen von Chloraten.

Es hat sich gezeigt, dass die oben besprochene Reaktion der Bleisuperoxydbildung ausserordentlich empfindlich gegen Konzentration des Elektrolyten, dessen Temperatur, Stromdichte an der Anode und Chloratgehalt ist. Man musste somit ihre Abhängigkeit von diesen Faktoren bestimmen, wobei als Kriterium über den Gang der Reaktion die Menge und Reinheit des abfallenden Superoxyds diente. — Da zur Bildung von Bleisuperoxyd aus Bleisulfat Wasser nötig ist, so konnte man voraussehen, dass mit der Zunahme der Konzentration des Elektrolyten die Ausbeute an Superoxyd abnehmen wird; da aber sämtliche aus dem Anodenmaterial zu gewinnenden Verbindungen hier nur die Rolle eines Nebenproduktes spielen, so mussten alle Versuche mit Lösungen solcher Konzentration ausgeführt werden, welche bei der elektrolytischen Zinkgewinnung im grossen nicht unterschritten sein darf. Das Minimum der Konzentration beträgt im Grossbetriebe 12% an wasserhaltigem Zinksulfat, während das Maximum bei 36% liegt; es wurden Versuche mit $7\frac{1}{2}$-, 10- und 15prozentigen Lösungen, hier jedoch auf wasserfreies Salz gerechnet, durchgeführt. Was nun die Aufsteiggeschwindigkeit des Elektrolyten und die Stromdichte an der Kathode betrifft, so wurden hierfür recht niedrige Werte genommen, um die Verhältnisse für die Zinkabscheidung möglichst ungünstig zu gestalten; erstere betrug bei allen Versuchen 5 cm pro Minute, während die Stromdichte konstant = 1 Amp. pro Quadratdecimeter war.

Nachdem zuerst durch Vorversuche ermittelt wurde, dass eine $7\frac{1}{2}$prozentige, mit 0,15 Gew.-Proz. Schwefelsäure angesäuerte Zinksulfatlösung bei obiger Aufsteiggeschwindigkeit des Elektrolyten und Stromdichte an der Kathode bis zur Temperatur von 30° ohne Zinkschwammbildung elektrolysiert werden kann, wurde zur Elektrolyse chlorathaltiger Lösungen geschritten. Bevor jedoch zur Besprechung der hierbei gewonnenen Resultate übergegangen wird, sei noch einiges über die angewandte Methode der quantitativen Bestimmung des von der Anode abfallenden Superoxyds bemerkt. — Bei allen diesbezüglichen Versuchen kam es darauf an, nicht die Quantität des aus dem Anodenmaterial überhaupt entstandenen, sondern nur die des frei sich ablösenden Produktes zu bestimmen; die exakte Bestimmung des letzteren ist jedoch nicht so einfach, wie dies vielleicht auf den



ersten Blick erscheinen mag. Die Reaktion der Bleisuperoxydbildung darf man sich nämlich nicht etwa so vorstellen, als ob während der Elektrolyse die Anodenplatte immer hübsch blank bleibt und das sich bildende Superoxyd erst in sichtbarer Entfernung von derselben entsteht; die Platte bleibt immer mit einer mehr oder weniger dünnen, wenn auch nicht an derselben festhaftenden Schicht bedeckt. Da nun diese an der Anode haftende Menge von Superoxyd selbstverständlich niemals ein konstantes Gewicht haben kann, so musste die Gewichtsbestimmung des abfallenden Produktes durch Wägen der Anode vor und nach dem Versuch ausgeschlossen sein. Als ein die Bestimmung erschwerender Umstand kommt noch die Leichtigkeit hinzu, mit der einzelne Teile der lockeren Schicht beim geringsten Stoss oder Erschütterung der Anode abfallen; an ein Herausnehmen der Anode aus dem Elektrolyten nach beendetem Versuch konnte man deswegen nicht denken, weil es nicht möglich gewesen wäre, dies jedesmal mit ein und derselben Geschwindigkeit zu bewerkstelligen und man also nicht sicher sein konnte, dass die bei jedesmaligem Herausnehmen infolge der dabei stattfindenden Reibung mit dem Elektrolyten abfallenden Superoxydmengen immer dieselben sein würden. Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen, der nach zahlreichen Versuchen als der einzig richtige, vollständig vergleichbare Resultate liefernde, anerkannt werden musste.

Das bis auf den Boden eines als Elektrolyseur dienenden viereckigen Batterieglases *A* (Fig. 15) reichende Zuflussrohr für den Elektrolyten wurde in der Mitte zwischen den 3 cm voneinander entfernten Elektroden an der einen schmalen Wand des Gefässes angebracht, während an der gegenüberliegenden der Abflussheber sich befand; letzterer tauchte mit seinem kürzeren Ende nur so tief in den Elektrolyten, dass er auf dem gleichen Niveau mit dem Oberrande der Elektroden stand. Sein längeres Ende mündete in einen, zunächst mit Wasser gefüllten, hohen Glascylinder *B*, aus welch letzterem die Flüssigkeit durch den an seinem kürzeren Ende trichterförmig erweiterten Heber *C* abgesogen werden konnte; der Trichter dieses Hebers wurde mit einem gewogenen Filter verschlossen. In einer der Ecken des Elektrolyseurs wurde ausserdem noch ein anderer, bis auf einige Millimeter unterhalb des unteren Randes des Elektroden reichender Abflussheber angeordnet; der auf das ausserhalb des Gefässes befindliche Ende dieses Hebers aufgesteckte Gummischlauch konnte mittels eines regulierbaren Schraubenquetschhahnes beliebig stark abgequetscht und ausserdem durch einen gewöhnlichen Quetschhahn ganz geschlossen werden.

An einer der breiten Wände des Elektrolyseurs war eine in Centimeter geteilte Skala

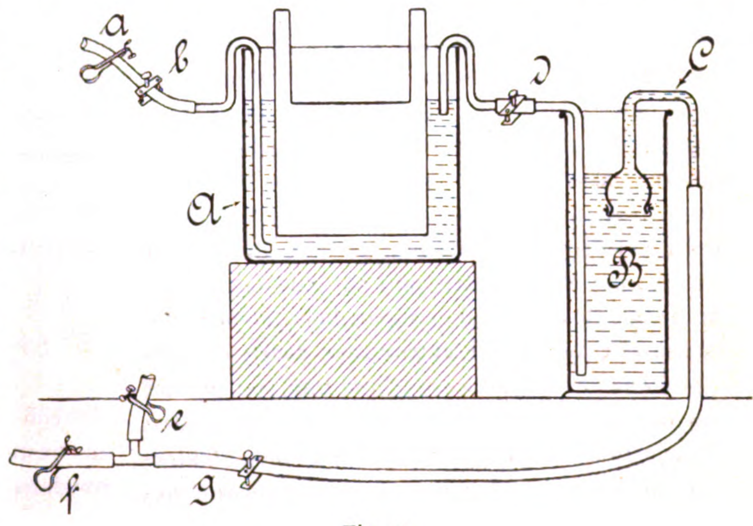


Fig. 15.

angebracht, welche zum genauen Einstellen der Aufsteiggeschwindigkeit der Lösung diente. Jeder Versuch begann nun damit, dass die Aufsteiggeschwindigkeit des Elektrolyten mittels des Schraubenquetschhahnes *b* bei geöffnetem Quetschhahn *a* genau eingestellt wurde, worauf das Gefäss bis auf 1 bis 2 cm über das Ende des kurzen Kniestückes des Absaughebers *d* mit der Lösung gefüllt war. Hierauf wurde der in der Ecke des Gefässes befindliche Heber durch Ansaugen mittels des auf ihn aufgesteckten Schlauches gefüllt und mit dem Schraubenquetschhahn auf eine bestimmte Abflussgeschwindigkeit eingestellt, hierauf durch einen gewöhnlichen Quetschhahn abgesperrt. Nachdem der Heber *d* auch angefüllt, mit dem Schraubenquetschhahn *d* abgesperrt und mit seinem langen Kniestück in das Wasser im Cylinder *B* eingetaucht war,

wurde durch Ansaugen bei *e*, bei geöffnetem *e* und geschlossenem *f*, auch der trichterförmige Heber *C* gefüllt, worauf die beiden letzten Hähne sofort geschlossen wurden.

Der Apparat war auf diese Weise zum Betriebe fertiggestellt, denn man brauchte nur die Hähne *a*, *d* und *f* zu öffnen, um die Cirkulation des Elektrolyten eintreten zu lassen; durch Einstellen der Schraubenquetschhähne *d* und *g* wurde die Abflussgeschwindigkeit gleich der Zuflussgeschwindigkeit gemacht, also ein konstantes Niveau der Flüssigkeit im Elektrolyseur erreicht; das letztere befand sich stets einige Millimeter über dem Rande der Elektroden, deren nicht wirksam sein sollende Fläche (die schmalen Aufhängestreifen) mit Pech isoliert war. Nachdem der Elektrolyt in Cirkulation gesetzt worden, wurden beide, bereits mit Leitungsdrähten verbundenen Elektroden eingehängt und der Strom geschlossen. Der Schluss des Versuchs wurde auf die Weise bewerkstelligt, dass man zu gleicher Zeit den Strom, den Zu- und Abfluss des Elektrolyten unterbrach, sodann durch den dritten, bereits gefüllten und auf eine bestimmte Abflussgeschwindigkeit eingestellten Heber die Flüssigkeit aus dem Elektrolyseur durch ein abgewogenes Filter abfliessen liess und erst hierauf aus dem also entleerten Gefäss die Elektroden herausnahm. Das auf dem Boden des Elektrolyseurs abgesetzte Superoxyd, sowie dessen geringe, mit dem abfliessenden Elektrolyten mitgerissene und im Glascylinder *B* ausgefallene Mengen wurden auf dasselbe Filter gebracht. Aeusserst kleine Quantitäten setzten sich gewöhnlich noch auf dem den Absaugtrichter verschliessenden Filter ab und wurden mit demselben gewogen. Während der Elektrolyse muss selbstverständlich jegliches Manipulieren am Apparat vermieden werden. Wenn man für alle Versuche genau ein und dieselbe Aufsteig- und Abflussgeschwindigkeit beim Entleeren des Elektrolyseurs einhält, erhält man beim Arbeiten nach beschriebener Art ausserordentlich gut vergleichbare Resultate.

Es wurde zuerst zur Elektrolyse einer 7 ½ prozentigen Zinksulfatlösung (auf wasserfreies Salz gerechnet) geschritten, in der soviel Natriumchlorat gelöst war, dass auf 99,5 Gewichtsteile Zinksalz 0,5 Gewichtsteile Chlorat kamen; die Lösung war mit 0,15 Gewichtsprozenten freier Schwefelsäure angesäuert. Die Anodenfläche betrug konstant 0,5 qdm, während die der Kathode so verkleinert oder vergrössert wurde, dass die Stromdichte an derselben stets 1 Amp. pro Quadratdecimeter, gleich 100 Amp. pro Quadratmeter betrug. Es sollte vor allem diejenige Stromdichte an der Anode bestimmt werden, bei welcher die Ausbeute an frei abfallendem Superoxyd ihr Maximum erreicht.

Eine Reihe von Vorversuchen zeigte, dass der Abfall von letzterem schon bei 0,2 Amp pro 0,5 qdm anfing und mit der Vergrösserung der Stromdichte immer zunahm, um alsdann von 0,6 Amp. ab sichtbar abzunehmen; die Lage des Maximums konnte man ungefähr zwischen 0,4 und 0,6 Amp. schätzen. Es wurden daher die quantitativen Versuche mit einer Stromdichte von 0,45 Amp. angefangen. Man erhielt folgende Resultate:

Stromdichte in Amp. pro 0,5 qdm		Spannung in Volt	Zersetzungsspannung	Temp. Grad	Entfernung zwischen d. Elektroden	Gewicht des in 30 Min. abgefallenen Superoxyds	Aufsteig-geschw. des Elektrolyten
Kathode	Anode						
0,5	0,45	3,75	2,35 V.	15	3 cm	0,2664 g	5 cm pro Min.
	0,5	3,9				0,3575 „	
	0,55	4,1				0,2821 „	
	0,6	4,3				0,2420 „	

Um ferner diejenige Menge des Chlorats zu bestimmen, bei der die grösste Bleisuperoxydausbeute erreicht wird, wurden Lösungen mit von 0,25 zu 0,25 Gew.-Proz. successive steigendem Chloratgehalt elektrolysiert, wobei die Stromdichte an der Anode stets 0,5 Amp. und die Temperatur 15° betrug. Die Aufsteiggeschwindigkeit des Elektrolyten war wie oben.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Aus einer 99,25 $ZnSO_4$ und 0,75 $NaClO_3$ enthaltenden Lösung wurden in 30 Minuten erhalten: 0,4501 g Superoxyd.

Aus einer 99,00 $ZnSO_4$ und 1,00 $NaClO_3$ enthaltenden Lösung wurden in 30 Minuten erhalten: 0,3658 g Superoxyd.

Man ersieht aus obigen Zahlen, dass die maximale Ausbeute an Superoxyd bei einer Stromdichte von 1 Amp. pro Quadratdecimeter und einem Gehalt von 0,75 Gew.-Proz. Natriumchlorat erzielt wird; infolgedessen wurden nachfolgende Versuche, welche den Einfluss der Temperatur und der Konzentration des Elektrolyten bestimmen sollten, sämtlich unter An-



wendung obiger Stromdichte und obigen Natriumchloratgehaltes vorgenommen.

Um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, wurden Elektrolysen bei Temperaturen von 10 bis 30^0 in Intervallen von 5 zu 5^0 durchgeführt. Man gelangte hierbei zu folgenden Resultaten:

Stromdichte pro Quadratdecim. Kathode | Anode	Temp. Grad	Spannung Volt	Gewicht des in 30 Minuten abgefallenen Superoxyds	Bemerkungen
1 Amp. | 1 Amp.	10	4,00	0,4067 g	Mit d. Steigen d. Temp. wurde das abfallende Superoxyd grobkörniger.
	15	3,9	0,4501 „	
	20	3,8	0,4169 „	
	25	3,6	0,0798 „	
	30	3,45	0,0000 „	

Die Elektrolyse einer zehnprozentigen und einer 15 prozentigen, 0,75 Gew.-Proz. Natriumchlorat enthaltenden Lösung ergab, bei einer Temperatur von 15^0 und sonst gleichen Bedingungen wie oben, folgendes:

Aus einer zehnprozentigen Lösung erhielt man in 30 Minuten: 0,1675 g Superoxyd bei 3,7 Volt Spannung.

Aus einer 15 prozentigen Lösung erhielt man in 30 Minuten: 0,0791 g Superoxyd bei 3,4 Volt Spannung.

Aus den hier mitgeteilten Resultaten ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die Ausbeute an frei abfallendem Bleisuperoxyd ist abhängig von der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten; ferner von seinem Gehalt an Natriumchlorat und der Stromdichte an der Anode.

2. Mit der Verdünnung des Elektrolyten wächst die Ausbeute an Bleisuperoxyd.

3. Letztere erreicht bei $7^1/_2$ prozentigen und konzentrierteren Lösungen (an $ZnSO_4$) ihr Maximum bei einem Gehalt von 0,75 % Natriumchlorat und einer Stromdichte von 1 Amp. pro Quadratdecimeter.

4. Die günstigste Temperatur beträgt 15^0.

5. Versuche mit höheren Aufsteiggeschwindigkeiten zeigten, wenn auch nicht quantitativ durchgeführt, unzweifelhaft, dass mit dem Wachsen derselben der Abfall bedeutend zunimmt.

Es bleibt noch einiges über die während der Elektrolyse beobachteten Erscheinungen mitzuteilen; an der Kathode schied sich das Zink als dichtes Metall von silberweisser Farbe ab, von einer Schönheit, wie sie bei der Elektrolyse chloratfreier Zinksulfatlösungen nicht zu erreichen war. Die Chlorsäure schien somit die Zinkabscheidung sehr günstig zu beeinflussen. Die Anode bedeckte sich mit einer zarten, sammetartigen Superoxydschicht, die auch während des kontinuierlichen, regenartig vor sich gehenden Abfalls von Superoxyd bestehen blieb; beim Aufklopfen auf die Platte lösten sich jedesmal wolkenbruchartig grössere Mengen des letzteren ab. Im auffallenden Sonnenlichte konnte man die durchschimmernde Bleiplatte sehen.

Das nach zehnstündiger Elektrolyse (1 Amp. pro Quadratdecimeter, $t = 15^0$, 0,75 % $NaClO_3$) gewonnene Zink und Superoxyd wurden auf ihre Reinheit geprüft; das erstere erwies sich absolut bleifrei, das zweite frei von Bleisulfat.

Der ganze Prozess geht ausserordentlich glatt von statten, und nicht die leiseste Neigung zur Zinkschwammbildung konnte nachgewiesen werden.

Der glückliche Umstand, dass diejenigen Bedingungen, welche für die Zinkgewinnung förderlich sind, wie niedrigere Temperatur und grössere Aufsteiggeschwindigkeit des Elektrolyten, sowie nicht zu niedrige Stromdichte, auch für die Gewinnung von Bleisuperoxyd von günstiger Wirkung sich erwiesen haben (ausser der Konzentration), rechtfertigt die Annahme, dass sich die elektrolytische Zinkgewinnung mit einer solchen von Bleisuperoxyd als Nebenprodukt vereinigen lässt. Zum Schluss möge hier noch eine Frage, nämlich die eine allmähliche Anreicherung der Zinklösung mit Natriumsulfat betreffende, nicht unberührt bleiben; es ist klar, dass mit der Zeit die Zinklaugen immer grössere Mengen von Natriumsulfat enthalten werden, und die Quantität der im Elektrolyten befindlichen freien Schwefelsäure infolgedessen auch zunehmen wird. Da jedoch die Löslichkeitsverhältnisse des Zinksulfats und Natriumsulfats recht verschiedene sind, so bereitet es keine Schwierigkeiten, letzteres von ersterem durch Auskrystallisieren zu trennen. Diese Frage wird aber gänzlich ihre Bedeutung verlieren, sobald das jetzt noch hoch im Preise stehende Zinkchlorat für den Verbrauch im Grossbetriebe einen Absatz finden und infolgedessen auch zu niedrigeren Preisen geliefert werden wird.

(Schluss folgt.)



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber die Berechnung der Dissociation komplexer Lösungen gegebener Konzentration und das umgekehrte Problem. J. G. Mac Gregor. Transact. of the Nova Scotian Instit. of Science **10**, 67—78 (1899). Verf. beschrieb früher eine Methode, die Dissociation von Mischungen zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion zu berechnen, die die Kenntnis der Leitfähigkeit der einzelnen Lösungen voraussetzte und voraussetzte, dass das Volumen bei der Mischung nicht geändert wird (diese Zeitschrift **6**, 349). Die Modifikation der Rechnung, welche Gegenstand vorliegender Mitteilung ist, setzt nicht die Kenntnis aller Daten in Bezug auf die Leitfähigkeit der einzelnen Elektrolyte voraus, und ist überdies exakter.

Bestimmung der Dissociation, wenn die Konzentration bekannt ist. Setzt man voraus, dass jeder der beiden Elektrolyte in der Mischung eine Region der Lösung für sich einnimmt, dass die Gleichgewichtsgesetze auf jede dieser Regionen, sowie auf den ganzen von der komplexen Lösung eingenommenen Raum angewendet werden können, dass ferner die Ionenkonzentrationen der beiden Salze in ihren Regionen in derselben Weise von der Verdünnung abhängen, wie im Falle einfacher Lösungen, so wird die Beziehung zwischen Dissociationsgrad, der Menge Salz und der Verdünnung, letztere bezogen auf den fingierten, von den betreffenden Elektrolyten eingenommenen Raumteil der ganzen Lösung, durch vier Gleichungen gegeben. Nennt man die Konzentrationen (Gramm-Aequivalent pro Liter) der Elektrolyte I und II N_1 und N_2, ihre Dissociationsgrade α_1 und α_2 und ihre räumlichen Verdünnungen (Liter pro Gramm-Aequivalent) V_1 und V_2, so ist

$$(1) \quad \frac{\alpha_1}{V_1} = \frac{\alpha_2}{V_2};$$

$$(2) \quad N_1 V_1 + N_2 V_2 = 1;$$

$$(3) \quad \frac{\alpha_1}{V_1} = f_1(V_1);$$

$$(4) \quad \frac{\alpha_2}{V_2} = f_2(V_2).$$

Die Gleichungen bedeuten: 1. Die Anzahl Gramm-Ionen der beiden Elektrolyte in der Volumeinheit der zu ihnen gehörigen fingierten Regionen ist gleich. 2. Das Volumen der Lösung ist gleich der Summe der Volumina der beiden Regionen. 3. und 4. Die räumlichen Ionenkonzentrationen sind Funktionen der respektiven räumlichen Verdünnungen. Die Funktionen f_1 und f_2 können durch genaue Beobachtungen der Leitfähigkeit der einfachen Lösungen von I und II gefunden werden. Da die Funktionen sehr komplex sind, sind sie nicht algebraisch zu lösen, sondern müssen graphisch gefunden werden. Man zeichnet für die beiden einfachen Elektrolyte I und II nach den Leitfähigkeitsmessungen sorgfältige Kurven mit der Verdünnung als Ordinate und der Ionenkonzentration als Abscisse. Annähernd sind es rechtwinklige Hyperbeln, die bei grossen und kleinen Verdünnungen schwache Krümmungen haben, starke dagegen bei mittleren Verdünnungen, wo sehr viel beobachtete Punkte für das Ausziehen der Kurve erforderlich sind. Man kann sich bei geringerem Beobachtungsmaterial dadurch helfen, dass man Kurven Konzentration—Ionenkonzentration zeichnet, die geringere Krümmungen haben, also besser zur Interpolation geeignet sind. In einigen Fällen kann man die Kurven Aequivalentleitfähigkeit—lineare Konzentration (d. i. dritte Wurzel aus

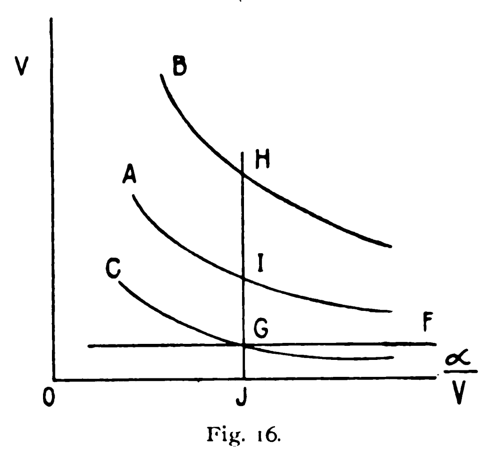


Fig. 16.

der Konzentration) verwenden, die für einwertige Salze praktisch linear verlaufen.

Sind in Fig. 16 A, resp. B, die Verdünnung-Ionenkonzentrationskurven der Elektrolyte I und II, so hat man zwei Punkte auf diesen Kurven zu suchen, deren Abscissen gemäss Gleichung 1 gleich sind, und deren Ordinaten der Gleichung 2 genügen. Dies lässt sich genau und schnell durch folgende drei Methoden erreichen.

1. Man zeichnet eine neue Kurve C mit denselben Abscissen, deren Ordinaten aber gleich der Summe von N_1 mal den Ordinaten von A plus N_2 mal den Ordinaten von B sind. Man zieht eine Gerade FG parallel zur Abscisse (Ionenkonzentration) und in der Entfernung $= 1$ von ihr und durch den Schnittpunkt der Geraden GF mit der Kurve C eine Senkrechte JH. Dieselbe schneidet A in I und B in H; I und H sind die gesuchten Punkte, denn sie haben dieselben Abscissen OJ, und ihre Ordinaten JI und JH genügen den Gleichungen



$$N_1 \cdot IJ + N_2 \cdot JH = GJ = 1,$$

$$\alpha_1 = OJ \cdot IJ \text{ und } \alpha_2 = OJ \cdot HJ.$$

2. Da die Gleichung 2 in der Form

$$V_1 + \frac{N_2}{N_1} V_2 = \frac{1}{N_1}$$

geschrieben werden kann, kommt man auch auf folgendem Wege zum Ziel. D in Fig. 17 ist eine neue Kurve mit derselben Abscisse als A und B, ihre Ordinaten sind die Summe der Ordinaten von A plus $\frac{N_2}{N_1}$ mal den Ordinaten von B. In der Entfernung $\frac{1}{N_1}$ von der Abscisse zeichnet man die ihr parallele Linie KL, die D in L schneidet. Die Senkrechte von L auf die Abscisse schneidet die Kurven A und B in den gesuchten Punkten M und P. Ihre Abscissen sind dieselben, und ihre Ordinaten genügen der Gleichung

$$PQ + \frac{N_2}{N_1} MQ = LQ = \frac{1}{N_1}; \quad \alpha_1 = OQ \cdot PQ \quad \text{und}$$
$$\alpha_2 = OQ \cdot MQ.$$

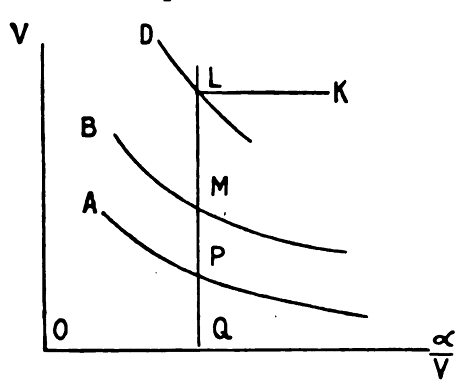


Fig. 17.

3. Eine neue Kurve E (Fig. 18) hat wiederum dieselben Abscissen wie A und B, aber als Ordinaten die Strecken $\frac{N_2}{N_1}$ mal den Ordinaten von B. RS ist parallel der Abscisse und in der Entfernung $\frac{1}{2N_1}$ von ihr. Man zeichnet nach Augenmaass eine Linie TY parallel der Ordinatenaxe so, dass das zwischen E und A liegende Stück derselben durch RS halbiert wird (im Punkte W). Diese schneidet A und B in den beiden gesuchten Punkten U und X. Denn OY ist ihre gemeinsame Abscisse, und die Ordinaten XY und UY gehorchen der Gleichung

$$XY + \frac{N_2}{N_1} \cdot UY = 2WY = \frac{1}{N_1},$$
$$\alpha_1 = OY \cdot XY \text{ und } \alpha_2 = OY \cdot UY.$$

Die beiden letzten Methoden sind genauer als die erste, die zweite erfordert kein Zeichnen nach Augenmaass wie die dritte, so dass sie die brauchbarste Methode ist. Die dritte wird aber einfacher, wenn man Koordinatenpapier benutzt.

Bestimmung der Konzentration, wenn der Ionisationsgrad bekannt ist. Will man die Konzentration finden, die eine komplexe Lösung haben muss, damit die Ionenkonzentrationen der beiden Elektrolyte einen bestimmten Wert haben, so genügt es nicht, dass die beiden Werte α_1 und α_2 gegeben sind, da sie nicht unabhängig voneinander sind. Es bedarf noch der Kenntnis eines weiteren Faktors. 1. Sei gegeben der gewünschte Ionisationszustand und die Konzentration in Bezug auf den einen Elektrolyten, gesucht die Konzentration des anderen. A und B (Fig. 18) seien die Kurven Verdünnung-Ionenkonzentration, OY ist gegeben. Ist N_1 ebenfalls gegeben, so ist nur $\frac{N_2}{N_1}$ zu bestimmen, d. h. N_2. Man zeichnet YT parallel der Ordinate, die A und B in X und U schneidet. Man zieht RS parallel zur Abscisse in einer Entfernung von $\frac{1}{2N}$; sie schneidet YT in W; trägt

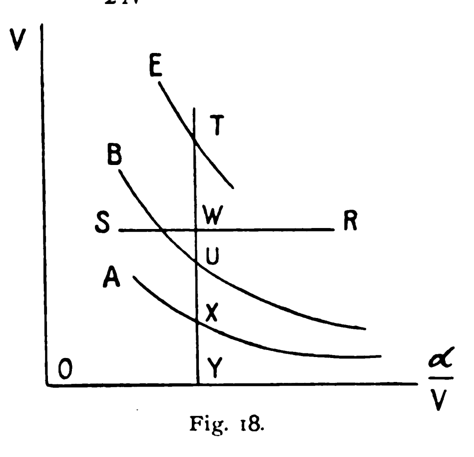


Fig. 18.

man nun WT gleich XW ab, so ist $TY/UY = \frac{N_2}{N_1}$. — 2. Der gewünschte Ionisationszustand und das Verhältnis der Konzentrationen von I und II sei gegeben. Wie oben ist OY gegeben (Fig. 18). Man zieht YT parallel der Verdünnungsordinate, macht es so lang, dass TY/UY gleich dem gegebenen Verhältnis $\frac{N_2}{N_1}$ ist, und teilt XT in zwei Hälften in Punkt W. Dann ist

$$WY = \frac{1}{2N_1}, \quad N_1 = \frac{1}{2WY}.$$

— 3. Der gewünschte Ionisationszustand und die gesamte Konzentration ($N_1 + N_2$) oder die Differenz der Konzentrationen ($N_1 - N_2$) gegeben. Hier ist $\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$ bekannt, ebenso α_1 und α_2, woraus N_1 und N_2 gefunden werden können. — 4. Gegeben der gewünschte Ionisationszustand in einer Lösung, die eine bestimmte Leitfähigkeit haben soll. Bekannt sind α_1, α_2, $\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2$. Ferner ist die Leitfähigkeit $k = \alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2}$,

worin μ_∞ die Leitfähigkeiten der einfachen Lösungen bei unendlicher Verdünnung, also bekannt sind. N_1 und N_2 sind also leicht zu berechnen.

Andere Methoden zur Bestimmung der Dissociation komplexer Lösungen. Hier vergleicht Verf. die Dissociationsgrade, die Schrader durch Beobachtungen der Leitfähigkeit und der Ueberführung an Mischungen von Kaliumjodid und Kaliumchlorid gefunden hat, mit den nach Verf. Methode gefundenen. Die Unterschiede sind aber ziemlich gross (bis 10%), vielleicht deshalb, weil die Ueberführungsmessungen nicht sehr genau sind. Kay (Proceed. Roy. S. Edinb. **22**, 502, 1898/1899) hat eine Näherungsmethode angegeben, um gleiche Rechnungen anzustellen. Auch mit den nach dieser Methode erhaltenen Werten vergleicht Verf. die seinigen, und findet eine bei weitem bessere Uebereinstimmung. Da die Gregorsche Methode aber exakter ist, auch nicht sehr viel umständlicher, ist sie der von Kay vorzuziehen. H. D.

APPARATE FÜR WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN.

Ein elektrolytischer Unterbrecher für schwache Ströme. A. v. Rzewuski. Annal. d. Physik (4), **1**, 614—616 (1900). Der Wehnelt-Unterbrecher funktioniert nicht mehr für schwache elektromotorische Kräfte. Es kommt dies daher, dass die Gasentwicklung zu langsam ist und sich die Gasblasen zu langsam von der aktiven Elektrode loslösen. Bewegt man nun die Elektrode stark oder lässt einen Säurestrom dagegen fliessen (gute Regulierung notwendig), so lassen sich mit 32 Volt Geisslersche, Crookessche und Spektralröhren stundenlang ohne Störung betreiben, ebenso Röntgenröhren. Schon mit 24 Volt konnten an einem 10 cm-Induktorium bei $3^1/_2$ mm langer aktiver Elektrode 55 mm Funkenlänge bei 450 Unterbrechungen pro Sekunde und 6,5 Amp. Stromstärke erreicht werden. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1900.

Unter Hinweis auf das vorläufige Programm in Heft 1 teilen wir mit, dass Einladung und Tagesordnung im Laufe dieser Woche an die Herren Mitglieder versandt werden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 754. Nourisson, Dr. C., Vernier bei Genf.
„ 755. Wickop, Ludwig, Chemiker und Ingenieur für Fabrikanlagen, Utrecht, Scaliebaan.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 26. Juli einschliesslich) zu erheben.

Nr. 699. Osaka, Yukicki, Dr. phil., Leipzig, Linnéstrasse 2/3; durch G. Bredig.
„ 700. Ikeda, Kikunae, Assistent-Professor, Leipzig, Linnéstr. 23; durch G. Bredig.
„ 701. Elektrochemische Industrie, Gesellschaft m. b. H., Dellbrück, Bez. Köln; durch C. G. von Wirkner.

Adressenänderungen.

Nr. 387. Griner, jetzt: Paris, 48 Rue Gay Lussac.
„ 662. Escalez, jetzt: München, Wilhelmstr. 5.

Ausgetreten.

Nr. 91. Schachtebeck.
„ 452. Hertlein.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 3. 19. Juli 1900. VII. Jahrgang.

ELEKTROLYTISCHE ZINKGEWINNUNG UNTER ANWENDUNG UNLÖSLICHER ANODEN, VERBUNDEN MIT GLEICHZEITIGER VERWERTUNG DES ANODENMATERIALS.

Von *J. Rontschewsky*.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie (Prof. Borchers) der Königl. Techn. Hochschule Aachen.

(Schluss.)

II. Elektrolyse unter Anwendung grösserer Mengen von Chlorat.

Wie in Nr. 2 bereits bemerkt wurde, bildet sich während der Elektrolyse der Lösung eines aus Zinksulfat und Natriumchlorat bestehenden Salzgemisches ein an der Anode nicht haftender, aus Bleihydroxyd und Bleisulfat bestehender Niederschlag; das Gewichtsverhältnis, in welchem die beiden Bestandteile zu einander stehen, hängt von der Menge des Chlorats, der zum Ansäuern verwandten freien Schwefelsäure, der Stromdichte und der Temperatur ab.

Bei der Elektrolyse eines solchen an Natriumchlorat reichen Elektrolyts ist es aus begreiflichen Gründen nicht möglich, einen dichten und bleifreien Zinkniederschlag auf der Kathode zu erhalten, selbst wenn der Elektrolyt auch fliessend ist; anderseits ist das aus dem Material der Anode gewonnene Produkt zu stark mit Bleisulfat verunreinigt, als dass es ohne weiteres verwendbar wäre.

Von diesen beiden Uebelständen lässt sich jedoch der erstere vollständig, der zweite zum grossen Teil beseitigen, indem man die Ansammlung des Natriums an der Kathode und die der freien Schwefelsäure an der Anode möglichst beschränkt, was durch die Anwendung eines Diaphragma erreicht werden kann. Es unterliegt keinem Zweifel, dass ein chemisch reines Produkt aus dem Material der Anode herzustellen, wie dies z. B. bei dem Luckowschen Verfahren der Fall ist, auf diesem Wege nicht möglich sein wird; dieser Umstand braucht jedoch darum noch keineswegs als Beweis für die Unbrauchbarkeit des so gewonnenen Materials zu gelten, da dasselbe bei geringem Bleisulfatgehalt noch immer in der Technik direkt verbraucht werden kann; namentlich gilt dies für die farbigen, auf diesem Wege hergestellten Bleiverbindungen, die lediglich als Farben oder zu Farbenmischungen in grossen Mengen verbraucht werden. Da der Elektrolyt an der Kathode sauer sein soll und an der Anode infolge der stattfindenden Diffusion immer sein wird, so folgt hieraus, dass bei diesem Verfahren nur solche Verbindungen hergestellt werden können, deren Bildung in saurer Lösung vor sich gehen kann. Die Herstellung von Carbonaten ist somit ausgeschlossen.

Um den schwierigsten Fall herauszugreifen, sollen hier die Bedingungen untersucht werden, unter welchen neben der Zinkelektrolyse die Gewinnung von saurem Bleichromat vor sich geht. Man hat hier mit zwei gänzlich verschieden zusammengesetzten Elektrolyten zu thun; der eine, die saure Zinksulfatlösung, ist fliessend und deshalb von einer sich verhältnismässig langsam ändernden Zusammensetzung; der andere, ruhend, von einem sich stetig verändernden Gehalt an ursprünglichen Bestandteilen. Um diese, während der Elektrolyse stetig zunehmende, auf Gewinnung eines möglichst bleisulfatarmen Produktes höchst schädlich wirkende Veränderung des ruhenden Elektrolyten möglichst zu verzögern, erschien es ratsam, den Anodenraum im Verhältnis zu dem Kathodenraum möglichst gross zu nehmen, die Kathode also in das kleinere Diaphragmengefäss zu placieren. Was nun die Zusammensetzung des Elektrolyten betrifft, so wird dieselbe folgende sein:

1. Vor der Elektrolyse. Im Kathodenraum: Zinksulfat und Schwefelsäure. Im Anodenraum: Natriumchlorat und Natriumchromat, resp. Chromsäure.

2. Während der Elektrolyse. Im Kathodenraum: Zinksulfat, Natriumsulfat, Schwefel-

säure, vielleicht Chlorsäure, unterchlorige Säure und Chromsäure. Im Anodenraum: Natriumchlorat in stets abnehmender Menge, ebenso Natriumsulfat, Chromsäure, Schwefelsäure in stets zunehmender Menge, Chlorsäure und deren Zersetzungsprodukte, ausserdem saures Bleichromat, Bleisulfat und vielleicht Zinksulfat.

Man hat hier mit einem Komplex teilweise verwickelter Reaktionen zu thun, deren getrennte Behandlung unmöglich ist; der Umstand, dass die Anode löslich ist, kompliziert noch bedeutend den ganzen im Anodenraume sich abspielenden Prozess und macht den Verlauf desselben grundverschieden von einem solchen, der bei Anwendung unlöslicher, etwa Platinelektroden, vor sich gegangen wäre.

Vor allem wird man hier mit einer stetigen Abnahme von Natriumchlorat rechnen müssen; diese wird stattfinden erstens infolge der Wanderung der Natrium-Ionen zur Kathode, und zweitens infolge der Bildung von Natriumsulfat aus demselben durch die hineindiffundierende Schwefelsäure (so lange noch überhaupt Natriumchlorat vorhanden). Die Menge dieser letzteren wird stetig zunehmen, und mithin immer mehr Bleisulfat bilden, und zwar sowohl durch die Einwirkung ihres an der Anode auftretenden Anions auf das Blei, wie auch durch einfaches Ausfällen des in Lösung befindlichen Bleies; diese letztere Reaktion wird besonders energisch auftreten, nachdem schon das ganze Natrium des Chlorats in Sulfat umgewandelt worden ist. Bei weiterer Anhäufung der Schwefelsäure wird auch eine Umsetzung des gefällten Chromats in Sulfat stattfinden. Ausserdem wird aber die Bildung des Bleisulfats noch durch die Abnahme von Natriumchlorat befördert, da, wie diesbezüglich angestellte Versuche zeigten, das Bleisulfat im chlorsauren Natrium löslich ist und aus dieser Lösung durch Schwefelsäure oder Chromsäure gefällt wird. Man ersieht aus dem Obigen, dass die Bleisulfatbildung immer energischer vor sich gehen wird, und zwar nicht der Dauer der Elektrolyse proportional, sondern viel schneller, so dass die Zunahme der Schwefelsäure im Niederschlage (in Form von Bleisulfat) diejenige in der Lösung mit der Zeit übertreffen wird. Gleichzeitig mit der Abnahme des Natriumchlorats wird die Menge der freien Chlorsäure zunehmen, was einen Nachteil vorstellt, da dieselbe weniger beständig als ihr Natriumsalz ist, und durch den behufs Mischung des Elektrolyten mit der zufliessenden Chromsäure eingeblasenen Luftstrom, wenn auch nur in kleinen Mengen, oxydiert wird. Obwohl man es hier mit löslichen Anoden zu thun hat, so muss man doch einen gewissen Verbrauch an Chlorsäure erwarten; dieselbe wird, da der Elektrolyt ruhend ist, erstens elektrolytisch und zweitens von der an der Anode freiwerdenden Schwefelsäure zersetzt. Jedenfalls wird die Menge der elektrolytisch und durch die Schwefelsäure zersetzten Chlorsäure hier viel kleiner sein, als wie dies bei Anwendung unlöslicher Anoden der Fall wäre; auch muss man in Betracht ziehen, dass nicht die ganze in den Anodenraum hineindiffundierende Schwefelsäure zur Anode gelangen kann, weil ein bestimmter Teil derselben als Bleisulfat ausgefällt wird. Den Elektrolyten fortwährend mit Natriumhydroxyd oder Natriumkarbonat zu neutralisieren, hätte keinen Zweck, da man auf diesem Wege bald eine Uebersättigung desselben mit Natriumsulfat erreicht hätte, ohne dabei viel zu nützen. Eine wenn auch nur teilweise Aufklärung über die hier in Betracht kommenden Fragen konnte man selbstverständlich nur durch Versuche erzielen. Für den hier verfolgten Zweck war es von Wichtigkeit, zu bestimmen:

1. Die Menge der in den Anodenraum in bestimmten Zeitabschnitten hineindiffundierenden Schwefelsäure;

2. die Menge des in denselben Zeitabschnitten sich bildenden Bleisulfats;

3. der Verbrauch an Chlorsäure;

4. die Menge des in den Kathodenraum diffundierenden Natriums;

5. die Menge des in den Anodenraum diffundierenden Zinksalzes;

6. ob und wieviel Chlorsäure, Zersetzungsprodukte derselben und Chromsäure in den Kathodenraum gelangen.

Der Versuchsapparat (Fig. 19) bestand aus einem viereckigen Glastroge von $12 \times 16{,}8$ cm Grundfläche und 17 cm Höhe; die poröse Thonzelle war (innen gemessen) 9,5 cm hoch, 3,5 cm breit und 9,5 cm lang; ihre Wandstärke betrug 4 mm. Dieselbe wurde in der Mitte des Glastroges auf in denselben eingehängten und entsprechend gebogenen zwei Glasstäben so placiert, dass

deren oberer Rand mit dem des Troges auf gleicher Höhe sich befand, während zwischen den Böden der beiden Gefässe ein freier Raum sich befand; auf diese Weise wurde eine stets gleiche Zusammensetzung des Elektrolyten zu beiden Seiten der Thonzelle gesichert. Auf den Boden des Glastroges, längs der gegenüberliegenden Wände desselben, wurden zwei aus einem Stück Glasstab ⌊⌈förmig gebogene Leisten gelegt, die als Unterlagen für ebenfalls zwei Luftzuführungsglasröhren dienten, durch welche die zum Durchmischen des Elektrolyten mit der zufliessenden Chromsäurelösung nötige Luft hineingeblasen wurde. Je ein Rohr wurde in der Mitte zwischen der Thonzelle und der dieser gegenüberhängenden Anode gelegt; um ein Verstopfen der Blaseöffnungen durch das Chromat zu verhüten, befanden sich dieselben an der unteren, dem Boden des Troges zugekehrten Seite dieser Röhren. Aus demselben Grunde mussten auch die oben erwähnten Glasleisten angeordnet werden. Um den Verhältnissen, wie sie in der Praxis vorhanden, näher zu kommen, wurden sämtliche Wände, also auch der Boden der Thonzelle, ausser den beiden, den Elektrolyten parallel liegenden, undurchlässig gemacht durch Tränken mit heissem geschmolzenen Paraffin. Da durch die während der Elektrolyse zufliessende Chromsäurelösung das Niveau des Elektrolyten im Anodenraume, wenn auch wenig, sich ändern und somit ein Vergrössern der Diffusionsfläche nach sich ziehen musste, so wurde, um letztere fortwährend konstant zu haben, die Thonzelle auch an ihrem oberen Rande ringsherum in der Breite eines Centimeters undurchlässig gemacht. Die Diffusionsfläche betrug somit auf jeder Seite 85 qcm; das Volum des Elektrolyten im Glastroge war gleich 2550 ccm am Anfange des Versuchs, und 2700 ccm am Ende, und dasjenige in der Zelle 266 ccm; das Verhältnis der beiden zu einander somit: 1:9,6. In der Thonzelle befand sich eine Zinkkathode von 0,5 qdm wirksamer Fläche, während im Glastroge zu beiden Seiten derselben je eine Bleianode von 1 qdm eingehängt war; die Entfernung zwischen jeder der Anoden und der Kathode betrug 65 mm.

Während der Elektrolyse muss die, zum Fällen des in Lösung übergehenden Bleies nötige Chromsäure in die beiden Zwischenräume zwischen den Anoden und der Thonzelle in einer vorher berechneten Menge zugeführt werden; die Berechnung der zu diesem Zweck erforderlichen Quantität derselben ergiebt sich aus folgendem: Soll kein Blei in den Kathodenraum gelangen, so muss dasselbe, bevor es noch mit den Wänden der Thonzelle in Berührung kommt (oder schon früher), ausgefällt sein. Der Elektrolyt soll daher so viel Chromsäure enthalten, dass die Menge derselben in dem zwischen den Anoden und der Thonzelle befindlichen Flüssigkeitsvolum zur vollständigen Ausfällung des elektrolytisch gelösten Bleies genügt. Bezeichnet man die vom Strome pro Minute in Lösung übergeführte Bleimenge mit a g, das Volum der zwischen den Bleianoden und der Thonzelle befindlichen Flüssigkeitsmasse mit b ccm, die zur Ueberführung des in der

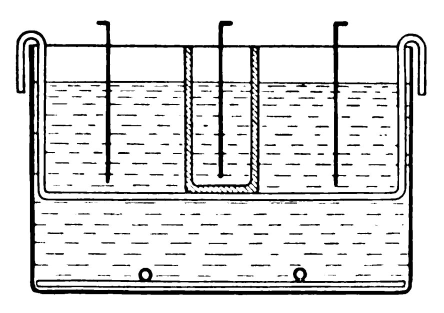


Fig. 19.

letzteren pro Minute entstehenden Bleichlorats in saures Bleichromat nötigen Chromsäuremenge mit c g, so hat man für den Prozentgehalt des Elektrolyten an Chromsäure die Formel:

$$\frac{c \cdot 100}{b}.$$

Der im Kathodenraume befindliche Elektrolyt bestand aus einer $7^1/_2$ prozentigen (wasserfreies Salz), mit 0,15 Gew.-Proz. freier Schwefelsäure angesäuerten Zinksulfatlösung; der ruhende aus einer 7 prozentigen Natriumchloratlösung, in der eine zur Ausfällung des pro Minute gelösten Bleies erforderliche Menge von chromsaurem Natrium gelöst war. Vor der Elektrolyse wurde noch die Lösung mit Chromsäure schwach sauer gemacht; während derselben fällte man das Blei mit einer wässerigen Chromsäurelösung.

An und für sich erscheint ja die ganze Operation der Chromsäurezufuhr und des Durchmischens derselben mit dem Elektrolyten als eine

verhältnismässig einfache; sie erfordert jedoch, falls ein vollständiges Ausfällen des Bleies erzielt werden soll, ausserordentlich viel Aufmerksamkeit; man kann unter Umständen mit einem recht grossen Ueberschuss an Chromsäure arbeiten und dabei im Anfange der Elektrolyse doch bedeutende Mengen unausgefällten Bleies finden. Vor allem muss die Säure am untersten Rande der Anoden eingeführt und dafür gesorgt werden, dass ein möglichst kontinuierlicher und gleichmässiger Luftstrom die Flüssigkeit stets in Bewegung erhält. Da die Porosität verschiedener Thonzellen, wenn auch von derselben Dimension, stets verschieden ist, so wurden sämtliche Versuche mit einer und derselben durchgeführt; vor jeder abermaligen Verwendung wurde die Zelle selbstverständlich zuerst mit Wasser vollständig ausgelaugt

Bevor man zu den eigentlichen Versuchen schreiten konnte, musste die Diffusionsgeschwindigkeit des Natriums in den Kathodenraum festgestellt werden, um hieraus die Quantität der dem Zinkelektrolyten zuzusetzenden, 0,15 Gew.-Proz. betragenden Menge der freien Schwefelsäure berechnen zu können; ein zu diesem Zwecke ausgeführter sechsstündiger Versuch ergab, dass der aus dem Kathodenraume mit einer Aufsteiggeschwindigkeit von 5 cm pro Minute abfliessende Elektrolyt konstant 0,668 g Na_2SO_4 im Liter enthielt.

Die nun hierauf durchgeführten Versuche ergaben folgende Resultate (siehe nebenstehende Tabelle).

Im Kathodenraum konnten weder Chromsäure noch Chlorsäure und deren Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden; das Zink war

Im Anodenraum:

Versuchsdauer	Chlorsäure	Schwefelsäure in		Proz.-Gehalt an $PbSO_4$ im Niederschlag	Bemerkungen.
		Lösung	Niederschlag		
Vor dem Versuch	141,576	0,0000	0,0000	0,0000	Stromdichte an der Kathode 1 A. pro Quadratdecimeter.
2 St.	139,266	0,9666	—	—	Stromdichte an der Anode 0,5 A. pro Quadratdecimeter.
4 „	136,731	1,6300	0,3007	—	Temperatur 15°.
6 „	134,370	2,0830	0,8007	5,5 %	Klemmenspannung 4,5 V.
8 „	132,000	2,4571	1,4081	—	
10 „	128,851	2,5894	2,1986	—	
12 „	126,033	2,6008	3,1988	10,8 %	

Nach zwölfstündiger Elektrolyse betrug die Ausbeute an Chromat 91 g, welche 10,8 % Bleisulfat enthielten. Zink nur in Spuren.

vollständig bleifrei und schied sich an der Kathode als dichter, heller Niederschlag ab.

Der nach zwölfstündigem Versuch erhaltene Chromatniederschlag war von ausserordentlicher Feinheit und feurig orangegelber, schöner Farbe; seiner Verwendung als Farbe würde wohl kein Hindernis entgegentreten. Es wäre nun noch zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse bei Anwendung schwächerer Stromdichten und Konzentrationen namentlich in Bezug auf den Verbrauch an Chlorsäure gestalten würden; leider mussten die weiteren Versuche wegen Mangels an Zeit unterbrochen werden. Schliesslich möge noch erwähnt werden, dass man je nach der Dauer der Elektrolyse, also je nach dem Gehalt an Bleisulfat im Niederschlage, die verschiedensten Nüancen bis zur citronengelben Farbe herstellen kann.

Dass die elektrolytische Zinkgewinnung aber bei diesem Verfahren nicht gestört wird, kann man wohl als erwiesen betrachten.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber das elektrische Leitvermögen wässeriger Ammoniaklösungen. F. Goldschmidt. Physik. Zeitschr. **1**, 287—289 (1900). Dehnt man die Leitfähigkeitsmessungen an Ammoniakwasser auf grössere Konzentrationen aus, so findet sich, dass diese Base nur bei geringen Konzentrationen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht, während bei höheren Konzentrationen der Wert der Ostwaldschen Funktion $\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)v}$ rapid fällt, anstatt konstant zu bleiben. Folgende Tabelle enthält die Molekularkonzentrationen pro Liter (1000η), die spezifischen Leitfähigkeiten bei 25^0 ($\varkappa$) und die Werte der Verdünnungskonstanten ($K \cdot 10^6$), letztere aus dem von Bredig angegebenen, auf reciproke Ohmeinheiten umgerechneten Werte für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\left(= \frac{252}{\Omega}\right)$ berechnet.

Die maximale Leitfähigkeit liegt bei etwa 3 bis 3,5fach normal (Fig. 20). Eine 13fach



$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^4$	$K \cdot 10^6$	$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^4$	$K \cdot 10^6$
0,0109	1,220	22,4	1,081	10,57	16,3
0,0219	1,730	22,2	1,586	11,77	13,8
0,0553	2,718	21,5	2,190	12,70	11,6
0,1107	3,843	21,4	2,955	12,96	9,0
0,3148	6,339	20,3	3,521	12,91	7,46
0,541	7,882	19,1	4,720	12,18	4,96
0,666	8,776	18,3	7,930	8,703	1,51
0,817	9,510	17,6	9,204	7,910	1,07
0,935	10,02	17,0	12,89	4,323	0,23

normale Lösung leitet etwa ebenso, wie eine 0,2fach normale. Ein Versuch, diese Abweichung vom **Ostwald**schen Gesetz durch Komplexbildung, d. i. durch Addition von NH_3 an die $\overset{+}{NH_4}$-Ionen zu erklären, scheiterte insofern, als kryoskopische Messungen an reinen Ammoniaklösungen sowie an Gemischen von

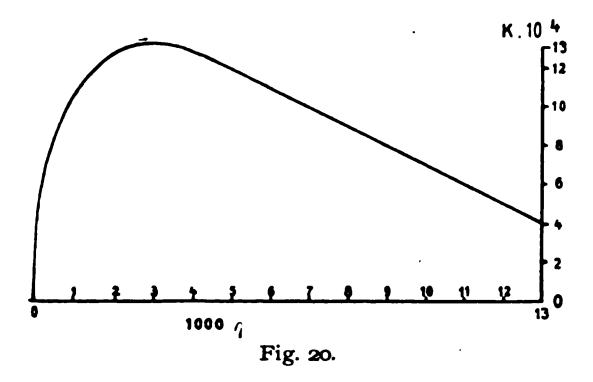


Fig. 20.

Ammoniak und Chlorammonium kein zu grosses Molekulargewicht ergaben. Verf. stellt weitere Untersuchungen in Aussicht zur Prüfung der Hypothese, dass die Wanderungsgeschwindigkeit mit der Konzentration abnimmt, so, dass bis zu einer gewissen Konzentration die Zunahme der Ionen das retardierende Moment einer Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeiten überwiegt, von da ab jedoch letzteres in den Vordergrund tritt. Eine 1,09 normale Lösung Ammoniak hat eine innere Reibung von 1,031, Wasser gleich 1 gesetzt, von 7,93 normal eine solche von 1,27. Der Wert, dem sich die Konstante asymptotisch nähert, ist $19{,}3 \cdot 10^{-6}$, übereinstimmend mit den Berechnungen von **Hantzsch**, wenn man den aus den **Kohlrausch-Holborn**schen Beweglichkeitstabellen berechneten Wert 271 für μ_∞ annimmt. H. D.

METALLE.

Ueber einen **elektrolytischen Centrifugalprozess zur Darstellung von Kupferröhren** hielt **Sherard Cowper Coles** am 25. Januar einen eingehenden Vortrag vor der Institution of Electrical Engineers (Electrician **44**, 543 bis 549 (1900), den wir im folgenden, zum Teil wortgetreu, wiedergeben.

Die elektrolytische Fällung von Kupfer wird z. Z. in vielen grossen Werken zum Ueberziehen von hydraulischen Widdern, Flintenläufen u. s. w., sowie für die Darstellung grosser Kupferkessel angewendet. Das meiste für elektrische Anlagen benutzte Kupfer, ja über ein Drittel des gesamten geförderten Kupfers, wird heute elektrisch raffiniert. Das Verlangen nach reinem Elektrolytkupfer steigt aber von Jahr zu Jahr, und mit ihm gleichzeitig auch die Produktion.

Die folgenden Zahlen, in „Industries and Iron" veröffentlicht, zeigen das rapide Wachstum der elektrolytischen Raffination. Die Weltproduktion betrug vor 15 bis 20 Jahren nicht mehr als 10 bis 15 Tonnen wöchentlich. 1881 bis 1882 wuchs diese Zahl auf über 60 Tonnen infolge der neu gegründeten Raffinerie in Swansea. Während der darauf folgenden Jahre entstanden immer mehr amerikanische Raffinerieen, und 1888 bis 1890 war die wöchentliche Produktion der Welt bereits 280 bis 300 Tonnen. Seither sind grossartige Werke neu entstanden, sowohl in Amerika, wie in England, Frankreich, Deutschland und selbst in Japan. Heute ist die Zahl 500 Tonnen täglich, d. h. 18000 Tonnen pro Jahr, sicherlich nicht zu hoch gegriffen, und bei der Raffination dieser Kupfermengen werden nicht weniger als 20000000 Unzen Silber und 100000 Unzen Gold gewonnen. In Geldeswert übersetzt, ergeben sich die erstaunlichen Zahlen:

Jährlicher Kupferwert	. .	184000000 Mk.,
„ Silberwert	. .	50000000 „
„ Goldwert	. . .	8000000 „

oder rund im ganzen 240000000 Mark. Dieses grossartige Resultat ist in 25 bis 30 Jahren erreicht, ein Wachstum, wie es kein anderer Industriezweig aufzuweisen hat.

Die steigende Anwendung hoher Stromdichten in der Kupferraffination. — Das Bestreben dieser Industrie ist darauf gerichtet, mit möglichst grosser Stromdichte zu arbeiten, um eine grössere Ausbeute pro Zelle zu erlangen. Man suchte die Anwendung grösserer Stromdichten möglich zu machen 1. durch Bewegung des Elektrolyten, 2. Reinheit des Elektrolyten, 3. chemische Zusammensetzung desselben, 4. Stellung der Elektroden zu einander. — In einem Referat über die Kupferraffination bemerkt **Titus Ulke**, dass man früher nur Stromdichten von 2 bis 4 Amp. pro Quadratfuss verwendete, dass jedoch jetzt die Stromdichte in einigen Werken auf 15 bis 20 Amp. erhöht ist (= 0,015 bis 0,02 Amp./qcm), und dass man das Ende noch nicht absehen kann.

Beschreibung verschiedener Methoden zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Elektrolytkupfers. — Einer der bekanntesten elektrolytischen Prozesse zur Darstellung von Kupferröhren benutzt Achat zum Polieren und Festigen des Niederschlages

während der Abscheidung. Dieser Prozess ergab günstige Resultate, die Hauptschattenseite war aber die Tendenz des Kupfers, abzublättern, wo der Polierachat zu fest gegengedrückt war, so dass der Druck sehr sorgfältig reguliert werden musste. Elmore verwandte für seinen Prozess, mit dem er Kupfer von grosser Dichte erhielt, Stromdichten von 0,017 Amp./qcm. Das Elmore-Kupfer hielt einen Druck von 26,5 Tonnen pro Quadratzoll aus mit einer Dehnung von 16,5 $^0/_0$; die Elastizitätsgrenze lag bei 23,3 Tonnen Last pro Quadratzoll. Das spezifische Gewicht des Metalles betrug 9,2. Von Hübl stellte

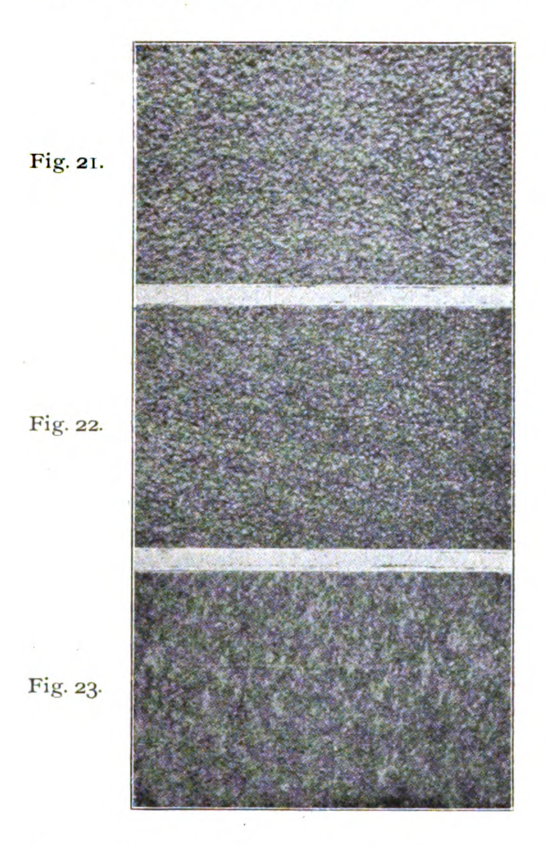


Fig. 21.

Fig. 22.

Fig. 23.

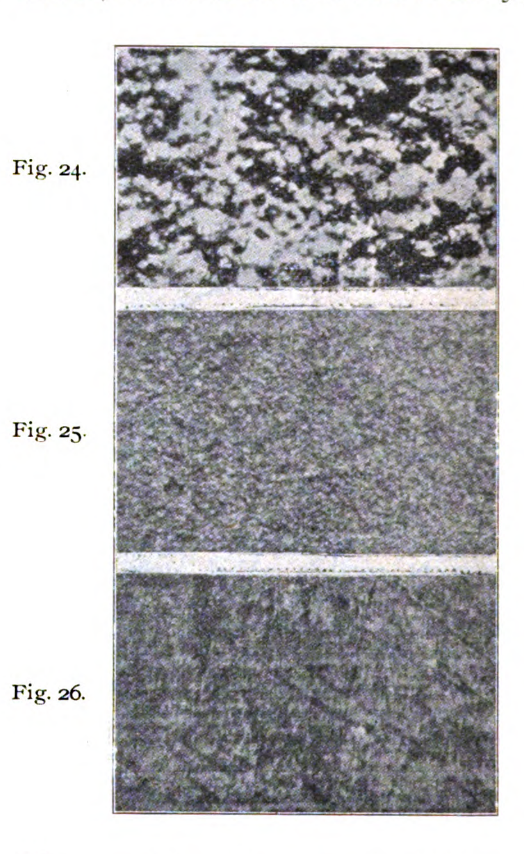


Fig. 24.

Fig. 25.

Fig. 26.

durch eine einfache Fällung ohne Polieren eine Kupferart dar, die bei 23,6 Tonnen Druck brach. Gusskupfer des Handels bricht bei 8,4 Tonnen pro Quadratzoll. Ein anderer Prozess, der grosse Ausdehnung gewonnen hat, benutzt einen Schaffellpolierer, statt eines solchen aus Achat. Diese Polierer bedecken die hervorstehenden Teile der Oberfläche mit einer dünnen Haut von tierischem Fett, die die weitere Abscheidung verhindert, bis die umliegenden Teile zu gleicher Höhe angewachsen sind. Spätere Patente benutzen gelatinöse oder albuminöse Materien, frei von Fett, die durch Behandlung mit Bichromat oder Formaldehyd unlöslich gemacht werden. Angeblich kann hier eine Kathodenstromdichte von 0,038 bis 0,043 Amp./qcm benutzt werden, bei Anwendung von 1,6 Volt Spannung für das Bad. Man gewann so Platten von 4 m Länge, 16 cm Breite und 3 mm Dicke. Andere Erfinder verbessern die physikalischen Eigenschaften des Kupfers dadurch, dass sie den Elektrolyten während der Elektrolyse gegen das Kupfer strömen lassen. Craydon Poore teilte z. B. eine Methode mit, bei der ein kräftiger Strahl des Elektrolyten gegen die horizontal angeordnete Kathode gerichtet wird.

Centrifugal-Kupferprozess. — Der Verf. hat einen „Centrifugalprozess“ ausgearbeitet für Kupferraffination, Herstellung von Kupferröhren, Platten und Drähten auf elektrolytischem Wege, welcher das störende Abblättern vermeidet und Stromdichten anzuwenden gestattet, wie sie bisher noch nicht angewendet sind; er stellte Röhren her von 30 cm im Durchmesser mit Stromdichten bis 0,2 Amp./qcm und 0,5 bis 0,7 Volt Spannung. Gezogene Kupferrohre von diesem Durchmesser sind dreimal so teuer als Kupferplatten. Der Centrifugalprozess unterscheidet sich von den vorgenannten, insofern keine Polierapparate gebraucht werden, sondern die Kathode mit solcher Geschwindigkeit gedreht wird, dass die Oberflächenreibung zwischen dem niedergeschlagenen Kupfer und dem Elektrolyten einen glatten und festen Kupferüberzug verursacht. Eventuell sich mit ausscheidende Gasblasen, sowie mechanisch in der Flüssigkeit suspendierte Verunreinigungen werden infolge

der Centrifugalkraft abgeschleudert. J. W. Swan hat festgestellt, dass die Glätte und Regelmässigkeit des Kupferüberzuges bei anderen Verfahren stark von der Abwesenheit fester Teilchen im Elektrolyten abhängt, so dass man bisher für Befreiung desselben von solchen suspendierten Verunreinigungen sorgen musste. Er beobachtete, dass die meisten „Knoten" (Auswüchse) durch dieselben verursacht werden.

Verf. verwendet Anodenkupfer mit 1 kg Silber auf 1 t; die Zusammensetzung des Elektrolyten ist:

Fig. 27.

Fig. 28.

Fig. 29.

Kupfersulfat ($CuSO_4 5 H_2O$)	. .	10,95 %,
Schwefelsäure	. . . .	10,90 „
Ferrosulfat	. . . .	0,02 „
Wasser	. . . .	78,13 „

Fig. 21 bis 29 zeigen einige Mikrophotographieen verschiedener Kupferniederschläge.

	Amp./qcm			
Fig. 21:	0,1,	drehende Kathode,	heisser	Elektrolyt,
„ 22:	0,15,	„ „	„	„
„ 23:	0,22,	„ „	„	„
„ 24:	0,04,	„ „	kalter	„
„ 25:	0,04,	ruhende „	heisser	„
„ 26:	0,1,	„ „	„	„
„ 27:	0,01,	zu viel Fett auf der Spindel	kalter	„
„ 28:	0,01,	kein Fett a. d. Spindel	„	„
„ 29:	Kupferkrystalle aus einem Element.			

Der benutzte Apparat, Fig. 30 und 31, besteht aus einem Holzbassin *A*, in welchem Anoden aus Rohkupfer montiert sind. Die Kathode ist eine hohle Spindel *B* aus Messing, die von

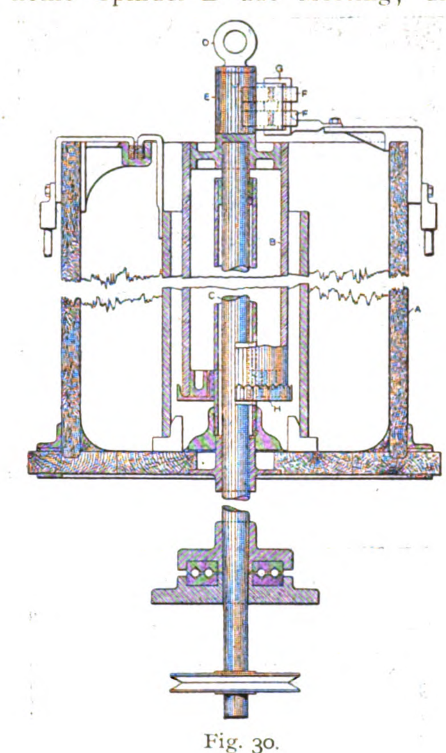


Fig. 30.

einer Welle *C* getragen wird. Die Welle steht senkrecht in der Zelle und ist gegen die saure Kupfersulfatlösung durch einen schmiedeeisernen,

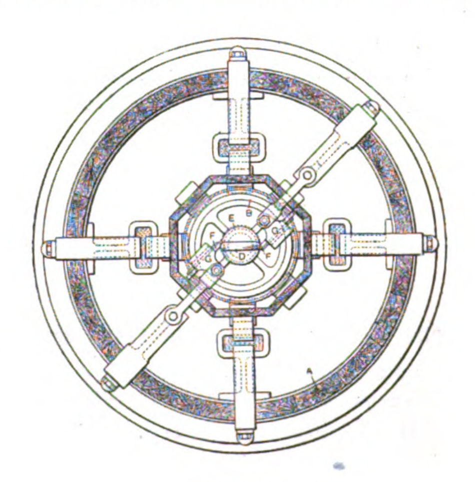


Fig. 31.

mit Blei überzogenen Cylinder geschützt. Der Antrieb geschieht durch ein unter dem Bottich befindliches Triebwerk, die Geschwindigkeit wird durch die Grösse der Spindel variiert. Die Spindel hat an dem oberen Ende einen Handgriff zum Herausheben (*D*), sowie einen Messing-

kollektor E, auf dem die Kontaktbürsten F schleifen. Der Bürstenhalter G kann zurückgebogen werden, wenn die Spindel ausgewechselt



Fig. 32.

werden soll. H ist ein isolierender Ring, um das Ansetzen von Knötchen oder Dendriten an

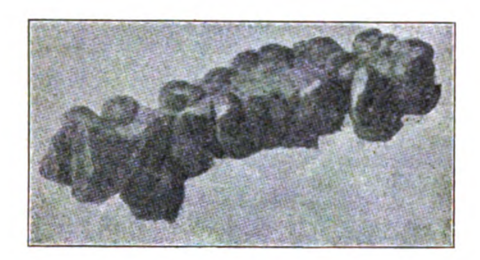


Fig. 33.

den Kanten der Spindel zu verhindern. Fig. 32 und 33 zeigen solche Dendriten, wie sie ohne den Ring erhalten sind. Der Elektrolyt cirkuliert kräftig durch die Zelle, die Lösung wird durch säurefeste Pumpen zu einem Reservoir geführt, wo die suspendierten Verunreinigungen abfiltriert werden. Will man Kupferplatten haben, so wird der Ueberzug aufgeschnitten, gestreckt und ausgeglüht. Sollen Drähte angefertigt werden, so wird die Spindel mit Fäden aus isolierendem Material spiralförmig umwickelt und Kupfer zwischen den Gängen abgeschieden, bis der Ueberzug so dick ist als der Zwischenraum zwischen den Fäden; die Fäden werden abgewickelt und die so entstandene Spiralfeder aus Kupfer geglüht und gezogen. Die Spindel ist schwach konisch und schwach mit Fett eingerieben, um das Abnehmen der Kupferspirale zu erleichtern.

(Schluss folgt.)

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Berlin (Universität). Für Physiker ist eine neue Promotionsordnung geschaffen, nach der die Kandidaten in dem Hauptfach Physik von zwei Examinatoren geprüft werden, wofür das eine Nebenfach fortfällt, d. h. es ist ausser der Philosophie nur noch ein dem Gebiet der Naturwissenschaft oder Mathematik angehöriges Nebenfach erforderlich. Hoffentlich wird der Zopf Philosophie bald einmal abgeschnitten. — a. o. Professor S. Gabriel wurde Abteilungsvorstand am I. chemischen Institut. — (Technische Hochschule.) H. Rubens (Phys.) wurde etatsmässiger Professor.

Bonn. Professor E. Rimbach wurde Abteilungs-Vorstand am chemischen Institut.

Heidelberg. Privatdozent J. Precht (Phys.) wurde zum a. o. Professor ernannt.

München. o. Professor A. v. Baeyer (Chem.) wurde zum Ehrenmitglied des Vereins Deutscher Chemiker ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Zeitschrift für Elektrochemie.

Nr. 4. | 26. Juli 1900. | VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*



Es ist das erste Mal in diesem Jahre, dass auf einer Weltausstellung die Elektrochemie in einer besonderen Klasse vertreten ist. Die elektrochemische Technik ist ja zwar eines der jüngsten Kinder des scheidenden 19. Jahrhunderts, aber doch alt genug, dass ihr selbständiges Auftreten auch bei solchen Gelegenheiten schon seit einiger Zeit erwartet werden musste. Das Kommissariat der Pariser Ausstellung und vor allem gewiss die französischen Vertreter der wissenschaftlichen und technischen Elektrochemie haben sich das Verdienst erworben, der „Welt", welche gegenwärtig auf Paris blickt, die Berechtigung des Anspruches der Elektrochemie auf einen den älteren Industrieen ebenbürtigen Platz glänzend nachgewiesen zu haben. Der Rückblick auf die erste Entwicklung der elektrochemischen Technik im 19. Jahrhundert in Verbindung mit dem Ausblick auf ihr Arbeitsgebiet im kommenden 20. Jahrhundert, Momente, welche die diesjährige Ausstellung besonders interessant machen, lassen pessimistische Anschauungen nicht aufkommen.

In den nachfolgenden Mitteilungen über das, was auf und hinter der Ausstellung steht, möchte ich die Elektrochemie nicht so ganz aus ihrem dortigen Rahmen herausreissen. Die ausgestellten Mineralreichtümer der verschiedenen Länder und ihrer Kolonieen, die Mitteilungen über nutzbar gemachte und der Ausnutzung noch harrende Energiequellen, die Mittel zur Verwertung dieser Naturkräfte und endlich die Mittel und Wege zur Verwertung der Produkte der elektrochemischen Industrie bieten dem Elektrochemiker nicht weniger Interessantes, wie die elektrochemischen Verfahren, Apparate, Anlagen und Erzeugnisse selbst. Ich darf mich daher zunächst wohl den ausgestellten, für die chemische und elektrochemische Industrie nutzbaren Mineralien zuwenden und beginne mit

Frankreich und seinen Kolonieen.

Frankreich.

Unter den Erzen, welche auf französischem Gebiete gewonnen werden, nehmen die Eisenerze den ersten Rang ein. Die Gesamtproduktion derselben betrug im Jahre 1898 4839000 Tonnen im Werte von 16000000 Francs (12800000 Mark).

An Schwefelkies, welcher ausschliesslich zur Produktion von Schwefelsäure verbraucht wurde, produzierten die französischen Bergwerke 300000 Tonnen im Werte von 4000000 Frs.

Von den übrigen metallführenden Materialien, unter denen Zink-, Blei-, Kupfer-, Mangan- und Antimonerze genannt werden, giebt der Katalog eine Gesamtjahresproduktion (1898) von 160000 Tonnen, im Werte von 11000000 Frs. (8800000 Mk.) an.

Die Salinen lieferten im Jahre 1898 an Stein- und Kochsalz 550000 Tonnen, während die Seesalzwerke jährlich je nach den Witterungsverhältnissen zwischen 350000 und 500000 Tonnen liefern.

Ueber die Produktion an fossilen Brennstoffen bringt der offizielle Katalog folgende Mitteilungen:

Im ganzen betrug die Produktion Frankreichs nach den statistischen Erhebungen des Jahres 1898:

Steinkohle	30172000 Tonnen,
Anthracit	1654000 „
Braunkohle	530000 „
Im ganzen	32356000 Tonnen.

Ihrer Produktionsmenge nach ordnen sich die französischen Kohlenbecken in folgender Reihe:

	Tonnen
Nord und Pas-de-Calais . .	19287000,
Loire	3912000,
Bourgogne und Nivernais (Le Creusot, Blanzy, Decize etc.)	2341000,

	Tonnen
Gard	1974000,
Tarn und l'Aveyron (Aubin, Carmaux, Albi etc.)	1781000,
Bourbonnais (Commentry etc.)	1123000,
l'Aveyron (Brassac, Champagnac etc.)	464000,
Isère, Hérault, Creuse, Corrèze, Basse-Loire, Haute-Saône	944000,
Braunkohlenbecken der Provence	481000,
Verschiedene kleine Braunkohlenbecken	49000.

Genaue Daten über die Gesamt-Bergwerksproduktion scheinen erst aus dem Jahre 1896 vorzuliegen; hiernach wurden:

Gefördert	Anzahl der konzessionierten Bergwerke	Fläche der konzessionierten Bergwerke	Produkt	Wert	Zahl der Arbeiter
Fossile Brennstoffe	634	554158	29189900	316468859	140174
Eisenerze	324	168208	4062390	12826029	7055
Andere metallführende Mineralien	305	355623	—	—	4844
Blei und Silber	—	—	19042	2253545	—
Zink	—	—	80156	5788009	—
Kupfer	—	—	106	3524	—
Antimon	—	—	5675	342722	—
Schwefelkies	—	—	282064	3561434	—
Mangan	—	—	31318	928585	—
Verschiedene Bergwerksprodukte	87	32403	—	—	1038
Bituminöse Schiefer	—	—	178574	618601	—
Asphaltkalksteine	—	—	34394	517407	—
Boghead	—	—	12816	604929	—
Schwefel	—	—	9720	148301	—
Stein- und Seesalz	57	32178	1042614	12367840	308
	1407	1142570	—	—	—

Industrie	Gesamtzahl der darin beschäftigten Personen	Gesamtzahl der Werke, welche mehr als 5 Pers. beschäftigen	Einteilung der Werke nach der Anzahl der beschäftigten Personen: bis 50	50 bis 500	über 500	Departements, in denen die Mehrzahl der angestellten Arbeiter, nebst Prozentenzahl der vom Gesamtpersonal dort Arbeitenden
Salinen, Steinsalz	1600	31	23	8	—	Meurthe-et-Moselle (60), Haute-Saône (12), Basses-Pyrénées (9).
Salinen, Meersalz	1200	18	15	—	—	Loire-Inférieure (43), Vendée (12), Hérault (10), Morbihan (10).
Schwefel	80	2	2	—	—	Vaucluse (68), Basses-Alpes (32).
Gewinnung und Aufbereitung natürlicher Phosphate	3400	105	88	17	—	Somme (49), Pas-de-Calais (25), Meuse (10).
Verarbeitung der Phosphate und anderer Produkte auf Kunstdünger	700	34	34	—	—	Aisne (28), Oise (14), Nord (10).
Aufbereitung von Kreide	70	3	3	—	—	Seine-Inférieure (57).
Quarz-Gewinnung	600	24	24	—	—	Somme (70), Oise (2).
Steinkohlen-, Anthracit- und Braunkohlen-Bergwerke	145000	145	45	53	53	Pas-de-Calais (32), Nord (18), Loire (11), Gard (9), Saône-et-Loire (9).
Extraktion von Bitumen aus Schiefern	600	5	1	4	—	Saône-et-Loire (110).
Asphalt-Bergbau	400	6	4	2	—	Haute-Savoie (55), Puy-de-Dome (17).
Fabrikation von Asphalt und anderen bituminösen Stoffen	50	3	3	—	—	Meurthe-et-Moselle.
Eisenerz-Bergwerke	6500	59	28	31	—	Meurthe-et-Moselle (67).
Blei-, Zink-, Kupfer-, Antimon- und Mangan-Bergwerke	4500	44	32	9	3	Ille-et-Vilaine (23), Rhone (16), Var (12), Aveyron (12), Gard (11).

Die Namen der Einzelaussteller dieser Klasse, deren Zahl nach Band XIII des Offiziellen Kataloges 214 beträgt, interessieren uns wohl weniger; ich wende mich daher zu den Kolonieen:

Neu-Caledonien.

Unter den französischen Kolonieen verdient Neu-Caledonien ohne Zweifel das grösste Interesse rücksichtlich der Produktion an metallführenden Mineralien, unter denen bekanntlich die Nickelerze wieder den ersten Rang einnehmen. Die augenblickliche Produktion der wichtigeren Erze ist die folgende:

100 000 bis 110 000 Tonnen Nickelerze,
3000 bis 4000 Tonnen Kobalterze,
15 000 bis 20 000 Tonnen Chromeisenstein.

Nickel. Ueber die Entdeckung der nickelführenden Mineralien und die Entwicklung des Erzbergbaues enthält eine von der Union Agricole Caledonien für die Ausstellung herausgegebene Notiz über Neu-Caledonien einige recht interessante Mitteilungen:

Jules Garnier, welcher durch den damaligen Marine-Minister während der Jahre 1863 bis 1867 mit einer wissenschaftlichen Expedition nach Neu-Caledonien beauftragt war, entdeckte gelegentlich dieser Arbeiten die ersten Fundorte und wohl auch das erste Vorkommen des bekannten, nach ihm später Garnierit genannten Minerales. Herr Garnier hat sich jedoch nicht nur mit der Entdeckung dieses Minerales zufrieden gegeben, er hatte auch genügendes Interesse dafür, sich der metallurgischen Verarbeitung desselben zu widmen; er hat auch die Bildung einer der grössten Bergwerks-Gesellschaften Caledoniens ins Leben gerufen.

Im Jahre 1874 entdeckten die Gebrüder Coste, Kolonisten in der Umgegend des Mont d'Or, auf diesem Gebirge die ersten grösseren Nickelerzlager, auf Grund welcher Entdeckung durch einen Grosskaufmann in Nouméa, Namens Higginson, die Société du Mont d'Or gebildet wurde. Dieses Unternehmen regte zu weiteren Nachforschungen an, deren Ergebnis die Entdeckung des jetzigen Bergwerks Bel-Air in der Nähe von Houailou war. Auch dieses Bergwerk, welches noch besseres Erz lieferte, wurde als das zuerst entdeckte von der genannten Gesellschaft erworben. Es folgte dann die Entdeckung der jetzigen Bergwerke Boa-Kaime zu Canala, Belvedere, Moulinet, Sans-Culottes, Santa-Maria zu Thio. Diese letztgenannten Gesellschaften wurden durch einen Unternehmer, Namens Hanckar, erworben.

Higginson beschäftigte sich inzwischen mit der Frage des Verschmelzens der Erze und hatte bereits einen australischen Hütteningenieur engagiert, um eine Nickelhütte zu errichten, als er von den Arbeiten Garniers hörte. Er schickte nun im Jahre 1876 einen Ingenieur nach Frankreich, um in Verbindung mit Garnier alle für die Errichtung einer Nickelhütte erforderlichen Einrichtungen dort zu bestellen. Zu Anfang des Jahres 1877 kehrte der betreffende Ingenieur nach Nouméa zurück, erbaute dort bei Pointe Chaleix das beabsichtigte Werk, welches dann bereits am 10. Dezember desselben Jahres in Betrieb gesetzt werden konnte. Im Laufe von etwa 3 Wochen verarbeitete man die bis dahin angesammelten Nickelerze, mit deren Schmelzprodukten, 25 Tonnen in Gehalten von etwa 75 % Nickel, Higginson dann während der ersten Monate des Jahres 1878 nach Europa fuhr. Die Produkte wurden hier der Société Française anonyme pour le traitement des minéraix de nickel, cobalt, cuivre et autres (Systèmes Jules Garnier) zur Raffination übergeben. Diese Schmelzprodukte trugen auf der Weltausstellungvon 1878 Herrn Higginson grossen Erfolg ein, ebenso der eben genannten Gesellschaft, welche 98 % Nickel enthaltendes raffiniertes Metall ausstellte.

Das Ergebnis dieser Unternehmungen war die Verschmelzung der caledonischen und französischen Gesellschaften unter dem Namen Société Le Nickel, als deren Begründer die Herren Higginson, Garnier und Marbeau genannt werden.

Nach Gründung dieser Gesellschaft wurde jedoch das Raffinationswerk der Société Francaise anonyme pour le traitement des minéraix de nickel, cobalt, cuivre et autres (Systèmes Jules Garnier) zu Septèmes, da dasselbe nicht im stande war, ein marktfähiges Metall zu produzieren, geschlossen; man betrieb auf der caledonischen Hütte bei Nouméa nunmehr nur die Produktion von Rohnickel und Nickelstein, welche man zwecks weiterer Verarbeitung zum Teil nach Glasgow in England, zum Teil nach Iserlohn in Deutschland schickte. Während

der Jahre 1881 bis Anfang 1883 standen die caledonischen Nickelwerke in grösster Blüte. Der damalige Verbrauch an Nickel blieb jedoch hinter der Produktion zurück, so dass im Jahre 1883 die Oefen zu Pointe Chaleix gezwungen waren, ihren Betrieb einzuschränken, selbstverständlich auch die betreffenden Bergwerke. Es folgte nun eine verhältnismässig ruhige Zeit. Während dieser Zustand auf die Arbeiten der Gesellschaft Le Nickel augenscheinlich lähmend wirkte, schickten die bisherigen englischen, deutschen und österreichischen Abnehmer der caledonischen Produkte Agenten und Bergingenieure nach Caledonien, um nach weiteren Nickelerzlagern zu suchen. Ohne dass sich die Gesellschaft Le Nickel aus ihrer Ruhe aufstören liess, war man in der ganzen Kolonie bald mit zahlreichen Kräften auf der Suche nach Nickel. Man entdeckte die wichtige und reiche Gruppe von Tontouta, dann die von Quengki (Westküste) und rings um die Besitzungen der Gesellschaft Le Nickel herum eine ganze Reihe weiterer Lagerstätten, besonders in den Gebirgen des Südens und des Canala-Kouaoua, Koniambo und de Muéo. Es erwiesen sich somit auch die Gebirge der Westküste als nickelführend, während man bis dahin überzeugt war, dass das Nickel nur auf die Ostküste beschränkt sei.

Im Jahre 1887 versuchte dann der damalige Direktor der Hütte zu Nouméa, Herr Bigillion, die bis dahin erschlossenen Bergwerke in die Hände der Société Le Nickel zu bringen; er hatte jedoch keinen durchschlagenden Erfolg; die Zahl der Interessenten war schon zu gross geworden.

Es sei noch kurz erwähnt, dass unter der Leitung des damaligen technischen Generaldirektors während dieser kurzen Zeit die Schmelzhütte zu Pointe Chaleix durch eine mit Wassermantelöfen eingerichtete Hütte zu Ouroué ersetzt wurde. Die Oefen dieser Hütte haben sehr schlechte Resultate ergeben.

Als im Jahre 1890 der Verbrauch an Nickel sich wieder vermehrte, machte die Gesellschaft Le Nickel den Versuch, wenn nicht die Bergwerke, so doch deren Produkte möglichst vollzählig unter ihre Kontrolle zu bekommen, indem sie mit den Produzenten Verträge abschloss, welche für diese recht günstig waren. Es begann eine neue Blütezeit für die Kolonie. Das ganze Land war thatsächlich im Nickelerzbergbau beschäftigt, und zahlreiche neue Lager wurden entdeckt. Viele Bergwerksbesitzer gingen dabei in ihren Anstrengungen und Spekulationen ohne Zweifel zu weit, so dass eine neue Geschäftsstockung im Jahre 1894 den Zusammenbruch einer beträchtlichen Zahl von Unternehmungen herbeiführte. Einer der Besitzer jedoch, Namens Bernheim, hatte vorsichtiger gearbeitet und konnte nun seine Reserven benutzen, die Gewerkschaften des ganzen Muéo-Beckens unter seine Kontrolle zu bringen und sich in noch mehreren anderen wichtigen Gebieten grosse Besitzungen zu sichern. Wie die Société Le Nickel die Ostküste beherrschte, so hatte er die Oberhand an der Westküste. Es entstand nun zwischen beiden Champions ein erbitterter Kampf, in welchem es der Société Le Nickel nicht gelang, Herrn Bernheim zu unterwerfen. Letzterer vereinigte die Gegner der Société Le Nickel schliesslich zu der International Nickel Co. Limited, einer Gesellschaft, welche zwar eine geringere Zahl von Bergwerken besitzt, wie die ältere Gesellschaft Le Nickel, aber trotzdem ebenso leistungsfähig ist.

Ein dritter Unternehmer, Namens Reichenbach, endlich vereinigte die alten Kontrahenten der Société Le Nickel durch Verträge zur Lieferung von Kobalt- und Chromerzen.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

METALLE.

Elektrolytischer Centrifugalprozess zur Darstellung von Kupferröhren. Von Sherard Cowper Coles. (Schluss.)

Ein weiterer Vorzug des Centrifugalprozesses ist die Anwendung wärmerer und säurehaltigerer Lösung, als bei den gewöhnlichen Prozessen möglich ist. Verf. zeigte zwei Kupferniederschläge, der eine bei einer Drehungsgeschwindigkeit von 30 pro Minute, der andere bei einer solchen von 1000 gewonnen unter sonst völlig gleichen Bedingungen. Im ersten Falle war das Kupfer schwammig und nicht von der Spindel abzulösen; im zweiten bildete es eine glatte, feste Röhre und liess sich leicht und unbeschädigt von der Spindel abziehen. Stromdichte war 0,17 Amp./qcm, Temperatur 65^0. Die Zusammensetzung der Lösung war



$CuSO_4$ . . . . 12 %,
H_2SO_4 . . . . 24 „
H_2O. . . . . 64 „

Die freie Schwefelsäure hat grossen Einfluss auf die zur Abscheidung nötige Spannung, aber keinen auf die Menge des abgeschiedenen Kupfers nach dem Faradayschen Gesetz.

Die Kurventafel Fig. 34 zeigt den Einfluss des Säuregehaltes auf die Spannung am Bade. Die Stromdichte war in allen Fällen 0,1 Amp./qcm, die Peripheriegeschwindigkeit der Spindel 140 bis 190 m pro Minute. Temperatur: Zimmertemperatur, Gehalt an Kupfersulfat 16,66 %. Die Lösung cirkulierte so schnell, dass in der Zelle alle 5 Minuten der Elektrolyt erneuert wurde.

Tabelle I.

Volt	Unzen von H_2SO_4 per Gallon	% H_2SO_4	Peripheriegeschwindigkeit in Metern pro Minute
3,5	0	0,0	144
2,5	5	3,03	144
2,0	8	4,00	159
1,8	10	4,95	144
2,2	25	11,52	159
8,0	30	13,51	159
12,0	40	17,24	144
14,0	60	23,81	159
20,0	100	34,24	190

Bei 14,7 % H_2SO_4 beginnt die Spannung zu steigen; bei höherer Konzentration wird das Löslichkeitsprodukt der Konzentration der Kupferionen mal der Konzentration der Schwefelsäureanionen überschritten, so dass Kupfersulfat auskrystallisiert, und zwar grösstenteils an den Elektroden, wodurch der Widerstand erhöht wird. Die folgende Tabelle ist erhalten mit einer Stromdichte von 0,1 Amp./qcm und einer gleichen Geschwindigkeit von 152 m pro Minute (Fig. 34). Temperatur 70° C.;

Tabelle II.

Volt	% H_2SO_4
3,5	0,0
1,3	4,95
0,9	9,43
0,8	13,51
0,75	17,25
0,75	20,66
0,7	23,81
0,7	34,24

Der Elektrolyt cirkulierte nicht. Der Vergleich der beiden Tabellen zeigt deutlich den Unterschied zwischen warmer und kalter Lösung. Da das Kupfersulfat hier löslicher ist, also das Löslichkeitsprodukt (Konzentration der $\overset{++}{Cu}$-Ionen mal Konzentration der $\overset{--}{SO_4}$-Ionen) grösser, kann eine grössere Menge $\overset{+}{H}$-Ionen in Form von Schwefelsäure zugesetzt werden, ehe das Kupfersulfat ausfällt.

Tabelle III giebt die Aenderung von Stromstärke und Spannung wieder mit dem Wachsen der Temperatur.

Tabelle III.

Ampère	Volt	Temperatur
0,55	8	15
4,0	7	21
8,0	5	25
10	4	25,6
14	2	27,8
16	1	32,3
16	0,85	37,8
16	0,80	49
16	0,75	60
16	0,70	82
16	0,70	94

Die Tabelle zeigt, dass bei höherer Temperatur grössere Stromstärke bei niedrigerer

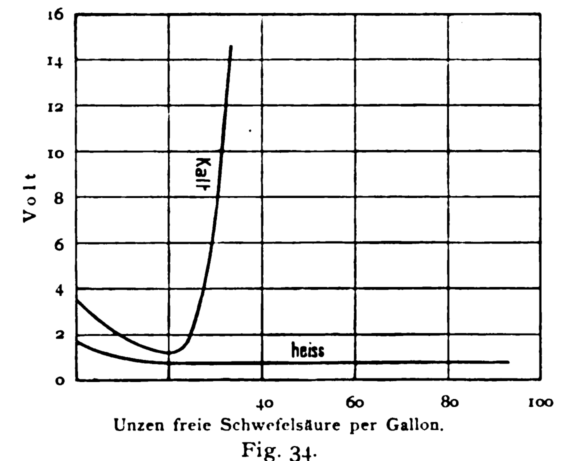


Fig. 34.

Spannung zu erreichen ist, wie bei dem positiven Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit von Lösungen zu erwarten war. 150° F., d. i. 65° C., ist die geeignetste Temperatur. Verf. berechnet den Widerstand durch Division der Spannung mit der Stromstärke, und giebt die Kurve Widerstand-Temperatur; dieselbe hat aber kein Interesse, weil die Polarisationsspannung nicht berücksichtigt ist.

Es ist bekannt, dass aus einer neutralen oder schwach basischen Lösung Kupfer in einer grobkörnigen brüchigen Form ausfällt; vielleicht sind Spuren von Cuprosalz in der basischen oder in der neutralen Lösung, die das veranlassen, während grössere Menge freier Säure einen günstigen Einfluss auf die Krystallisation des Metalles hat.

Von Hübl beobachtete, dass der dunkle, schwammige Niederschlag bei zu hohen Stromdichten um so leichter auftritt, je ärmer der Elektrolyt in der Nähe der Kathode an Salz ist. Nach demselben Forscher wird die schwammige

Beschaffenheit nicht durch Anwesenheit von Cuprosalz veranlasst, sondern ist der Entstehung einer Kupferwasserstofflegierung zuzuschreiben. Wasserstoff wird unter gewissen Bedingungen vom Kupfer occludiert. Analysen des aus einem elektrolytischen Kupferniederschlag ausgepumpten Gases (das Kupfer hatte sein 4,4 faches Volumen an Gas absorbiert) ergaben 77,3 % Wasserstoff, 8,4 % Kohlenoxyd, 11,1 % Kohlensäure und 3,2 % Wasserdampf. Förster und Seidel haben den Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften des Elektrolytkupfers studiert und gefunden, dass bei höheren Temperaturen zäheres Kupfer gewonnen wird. Ihre Experimente zeigen, dass das schwammige Kupfer auftritt, wenn die Konzentration der Kupferionen in der Nähe der Kathode unter einen bestimmten Wert sinkt. Da bei dem Prozess des Verf. die Lösung schon wegen der Rotation der Kathode stark durchgemischt wird, ist eine Verarmung der Lösung in der Nähe der Kathode nicht zu fürchten.

Der Verlust durch chemische Auflösung des Kathodenkupfers wird bei beweglichen und ruhenden Kathoden gleich sein. Ist die Lösung an Kupfersulfat gesättigt, so ist dieser Verlust ohnehin sehr klein im Verhältnis zum niedergeschlagenen Kupfer. Folgende Tabelle enthält den Verlust durch chemische Auflösung bei verschiedenen Säuretitern der Lösung. Zeit, Temperatur (78°) und Stromdichte (0,025 Amp./qcm) war dieselbe. Der grössere Verlust an der Anode ist der grösseren Oberfläche derselben zuzuschreiben.

Tabelle IV.

% H_2SO_4	Verlust in Proz. Kathode	Anode
4,95	3,0	7,5
9,43	2,7	8,1
13,51	2,8	7,1
17,24	2,2	6,7
23,81	1,8	5,1
34,24	2,5	6,7

Tabelle V zeigt die Löslichkeit des Kupfers in Schwefelsäure. In Lösung von 3 % hat die Auflösung ein Maximum, fällt bis 90 %, um in konzentrierter Säure sehr viel grösser zu werden. In kalter Säure ist die Auflösung etwa um das Zehnfache langsamer.

Tabelle V.

% H_2SO_4	Verlust in Proz. in heisser Lösung
0,0	0,0
3,03	0,9
5,88	0,5
34,44	0,49
75,75	0,4
86,2	0,27
92,59	0,7
konzentriert	10,7

Anodenschlamm. — Ein weiterer Vorteil der hohen Stromdichten ist die geringe Schlammbildung an der Anode, wie Förster und Seidel nachwiesen. In gleichem Sinne wirkt die höhere Temperatur. Der Schlamm wird also ärmer an Kupfer, ist infolgedessen leichter auf Silber und Gold zu verarbeiten. Bei Temperaturen über 50° wächst die Schlammbildung wieder, die hier zumeist der teilweisen Entionisierung von Kuproionen nach der Formel $2\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu$ zuzuschreiben ist.

Gold wird von der Anode nicht mit aufgelöst, Silber nur in sehr geringen Mengen, ebenso Selen und Tellur, wenn nicht zuviel davon im Anodenkupfer vorhanden ist.

Arsen ist leicht löslich, Wismut am leichtesten von allen Verunreinigungen des Anodenkupfers. Nach Borchers enthält der Schlamm nach dem Trocknen Kupfer, Gold, Silber, Silbersulfid, Kuprooxyd und -Sulfid, basische Sulfate von Wismut, Zinn, Antimon, antimonige Säure, Arseniate und Antimoniate, Bleisulfat, ferner an schlackenbildenden Substanzen Eisen, Kalk, Magnesia und Kieselsäure. Ist das Anodenkupfer zu unrein, so wird häufiges Abkratzen der Anode nötig. Ein Teil des Kupfers im Anodenschlamm wird aus dem Elektrolyten ausgefällt, ein Teil mechanisch von der Anode losgelöst. Schnelle Rotation der Kathode verhindert das Ansetzen dieser in der Lösung suspendierten Teilchen. E. Koller teilte eine interessante Tabelle mit über die Zusammensetzung des in einem Jahre entstandenen Anodenschlammes aus Flammofenkupfer (I), sowie des dreimonatlichen Schlammes von Cementkupfer (II). Die Zahlen in Klammern bedeuten den Prozentgehalt des Anodenkupfers vor der Elektrolyse.

	I.		II.	
Silber	53,894	(0,3064)	55,15	(0,3076)
Gold	0,296		0,198	
Kupfer	16,01		13,82	
Blei	0,91	(0,0093)	2,07	
Wismut	3,93	(0,0320)	0,34	(0,0035)
Antimon	6,25	(0,0651)	2,44	(0,0510)
Arsen	2,11	(0,0586)	1,09	0,0180
Selen	0,39	} (0,0098)	0,72	
Tellur	1,17		0,89	
Eisen	—		0,80	
SO_4	5,27		10,68	
Wasser	2,30		2,60	

Man sieht, dass Silber, Gold, Selen und Tellur im Rückstande bleiben. Von den anderen Metallen blieben in den beiden Fällen im Schlamm

Kupfer	0,07	0,08 %,
Wismut	78,22	60,71 „
Antimon	61,14	29,90 „
Arsen	22,9	37,84 „



Physikalische Eigenschaften des Elektrolytkupfers. — Elektrolytkupfer hat eine Dichte von mindestens 8, normal 8,9. Hartrollen, Kalthämmern und Hartziehen vergrössert die Zugfestigkeit und erhöht die Elastizitätsgrenze sehr. Die Dehnbarkeit des geglühten Kupfers wird geringer bei höheren Temperaturen, die des bearbeiteten Kupfers höher. Kupferbleche (nicht geglüht), nach dem Verfahren des Verf. hergestellt, 0,622 cm dick, brachen bei 196 kg Gewicht, d. i. 22,1 t pro Quadratzoll. Hart gezogener Draht, nach dem gleichen Verfahren dargestellt, hatte eine Zugfestigkeit von 29 t pro Quadratzoll.

Zum Schluss giebt Verf. einige Zahlen über den Kapitalaufwand bei Kupferraffinerieen.

In einer auf diesen Vortrag folgenden Debatte, die sich an einen Brief H. Wildes mit einer Prioritätserklärung anschloss, und an welcher sich Mordey, Ferranti, Addenbrooke, Silv. Thompson beteiligten, wurden ältere ähnliche Prozesse besprochen. Cowper Coles hebt hervor, dass das Neue an seinem Prozess hauptsächlich in der Rotation der Kathode mit solcher Schnelligkeit, dass alle die Abscheidung störenden Gase oder festen Teilchen abgeschleudert werden, beruht.

H. D

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 5. Juni 1900:

Acker, Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Anm. A. 6623. A. 6626 vom 21. 8. 99. — Kl. 12.

Bremer, Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden. B. 25685 vom 13. 10. 99. — Kl. 21.

Am 7. Juni 1900:

Elektricitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co., Regelungsvorrichtung für elektrische Schmelzöfen. E. 6627 vom 10. 10. 99. — Kl. 40.

Hof, Verfahren zur Bearbeitung und Verarbeitung von Metallklein. H. 22033 vom 26. 4. 99. — Kl. 49.

Am 11. Juni 1900:

Zehrlaut, Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper. Z. 2816 vom 12. 6. 99. — Kl. 21.

Am 14. Juni 1900:

de Visser, Vorrichtung zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten. V. 3574 vom 19. 1. 99. — Kl. 12f.

Cramer, Verfahren, mulmige Eisenerze oder Gichtstaub durch Vereinigen zu festen Stücken für den Hochofen verhüttbar zu machen. C. 8256 vom 12. 5. 99. — Kl. 18a.

Dercum, Galvanisches Element. D. 9374 vom 3. 11. 98. — Kl. 21 b.

Heebner, Sammlerelektrode. H. 22449 vom 17. 7. 99. — Kl. 21 b.

Rawson, Galvanische Batterie mit innerer Heizung. R. 13677 vom 11. 11. 99. — Kl. 21 b.

Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlich vorkommenden Carnallits für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor. A. 6605 vom 14. 8. 99. — Kl. 40a.

Heraeus, Verfahren zum Vereinigen von Aluminium mit Aluminium. H. 23440 vom 19. 1. 00. — Kl. 49f.

Am 18. Juni 1900:

Haas und Oettel, Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Cirkulation der Lauge ermöglicht. H. 23502 vom 2. 2. 00. — Kl. 12a.

Jungner, Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. J. 5484 vom 18. 11. 99. — Kl. 21 b.

Am 21. Juni 1900:

Aktiengesellschaft für Zinkindustrie vormals Wilhelm Grillo und Schroeder, Verfahren zur trockenen Reinigung, bezw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen. A. 6848 vom 14. 12. 99. — Kl. 12g.

Leitner, Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. L. 13282 vom 3. 6. 99. — Kl. 21 b.

Karl Miller Ore Reduction Syndicate Ltd., Verfahren zur Auflockerung von Erz durch Abschrecken in Wasser. M. 17504 vom 21. 11. 99. — Kl. 40.

Am 25. Juni 1900:

Hartenstein und Weber, Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der bei Hochofen-Prozessen durch Reduktion der Eisenerze ausgefällten Abfallprodukte. H. 19731 vom 4. 1. 98. — Kl. 12i.

Am 28. Juni 1900:

Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Einrichtung zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht mittels Leiter zweiter Klasse. S. 13224 vom 5. 1. 00. — Kl. 21f.

Ryan, Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium. R. 13159 vom 23. 5. 99. — Kl. 48a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 5. Juni 1900:

Scheid, Verfahren zur Darstellung von krystallisiertem Silicium. Nr. 112800 vom 8. 8. 99. — Kl. 12.

Carmichael, Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate und dergleichen. Nr. 112818 vom 28. 5. 99. — Kl. 12.

Electric Reduction Co. Limited, Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigen Material mittels elektrischer Widerstandserhitzung. Nr. 112832 vom 23. 3. 98. — Kl. 12.

Sander und Zerning, Verfahren zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit Elektrolyt-Glühkörpern. Nr. 112882 vom 6. 9. 99. — Kl. 21.

Le Verrier, Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen. Nr. 112890 vom 21. 3. 99. — Kl. 40.



Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 5. Juni 1900:

Strecker, Positive Akkumulatorelektrode. Nr. 651089.

Hewes, Calciumcarbid. Nr. 651167.

Hess, Element. Nr. 651274.

Wiegand, Akkumulatoren. Nr. 650886 und 650887.

Am 12. Juni 1900:

Heiligendorfer, Fass-Amalgamation. Nr. 651506.

Street, Chromoxyd. Nr. 651396.

Dziuk, Cyanide. Nr. 651346.

Ribbe, Akkumulator. Nr. 651471.

Teisler, Reinigung von Graphit. Nr. 651537.

Martino und Stubbs, Edelmetalle. Nr. 651509 und 651510.

Leleux, Verarbeitung von Nickelerzen. Nr. 651718.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 7. Juni 1900 (23. 6. 00):

Smethurst, Ofen zur Verarbeitung von Erzen. Nr. 11894 von 1899.

Schiele & Boisselot, Verfahren, Guss- und schmiedbares Eisen mit Aluminium zu überziehen. Nr. 1474 von 1900.

Am 13. Juni 1900 (30. 6. 00):

Siemens & Halske, Verfahren zum Reinigen von Wasser durch gleichzeitige Wirkung von Eisen und Ozon. Nr. 16066 von 1899.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1900.

Die Hauptversammlung findet vom 5. bis 8. August in Zürich statt. Die Tagesordnung ist an die Mitglieder verschickt, weitere Exemplare können von der Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, verlangt werden.

Das Ortskomitee ersucht nochmals sehr dringend, die Teilnahme an der Versammlung und insbesondere am Rigi-Ausflug ehebaldigst mittels Postkarte anzumelden, da die Eisenbahnen unbedingt eine vorherige Orientierung über die Grösse der Teilnehmerzahl bei schönem Wetter zur Stellung der Extrazüge verlangen.

Während der Tage der Versammlung wird im eidgen. Chemiegebäude eine kleine Ausstellung der Erzeugnisse der schweizerischen elektrochemischen Industrie stattfinden, zu welcher die gesamte schweizerische elektrochemische Industrie (mit wenigen Ausnahmen) ihre Mitwirkung zugesagt hat.

Prof. Dr. Richard Lorenz.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 756. Friedrich, L., Dr. és sciences, Genf, 48 Acacias.

„ 757. Luckow, Carl sen., Köln a. Rh., Pfälzer Strasse 27.

„ 758. Luckow, Carl jun., Köln a. Rh., Brabanter Strasse 79.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 9. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 702. Kuriloff, Professor Dr. B., Jekaterinoslaw, Bergakademie; durch J. H. van't Hoff.

Adressenänderungen.

Nr. 599. Pauli, jetzt: Cape Town (Südafrika), Mansion House Chambers (A. Goerz & Co.), Adderley Street.

„ 677. Brochet, jetzt: Paris, 70 Rue Claude Bernard.

„ 660. van der Boor, jetzt: Schwendlenbad, Station Konolfingen bei Bern.

„ 328. Ohlendorff, jetzt: Reinbeck in Holstein.

„ 721. Siegrist, jetzt: Basel, Leimenstr. 18.

Ausgetreten.

Nr. 689. Stortenbeker.

„ 605. Akkumulatorenfabrik Wüste & Rupprecht.

Berichtigung zum Mitgliederverzeichnis.

Nr. 53. Verein für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund in Essen a. Ruhr.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 5. 2. August 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung.)

Die Verarbeitung der Mineralien. Als die Hütte zu Pointe Chalcix noch in Betrieb war, zeigten die Mineralien von Thio, welche man dort vorwiegend verarbeitete, in einer aus den Produkten sämtlicher Bergwerke genommenen Probe folgende Zusammensetzung:

SiO_2	43,00
Ce_2O_3	0,50
Fe_2O_3	14,00
Al_2O_3	1,50
MgO	21,00
NiO	9,00 (Ni—7,00)
CoO	0,25
H_2O	11,00
	100,25

Zum Verschmelzen diente ein Schachtofen von 8 m Höhe und 25 cbm Inhalt; er arbeitete meist nur mit zwei Düsen; nur im Notfalle wurde noch eine dritte zu Hilfe genommen. Als Brennstoff diente australischer Koks. Der Kalkzuschlag wurde an Ort und Stelle gefunden. Zum Erhitzen des Windes dienten Wasseralfinger Winderhitzer, in denen die Temperatur auf 250 bis 300 Grad gebracht wurde. Die Gichtgase wurden zum Heizen der Winderhitzer und Dampfkessel verwandt; doch wurde unter den Kesseln ein schwaches Kohlenfeuer und unter den Winderhitzern ein Holzfeuer zur Sicherung der Zündung der Gichtgase aufrecht erhalten.

Pro Tonne Rohnickel wurden verbraucht:

Koks	3300—3500 kg,
Kalkstein	5500—6000 „
Kohle	50 „
Holz	0,5 cbm.

Der Koks kostete 90 bis 100 Frs. per Tonne und ergab oft beträchtliche Aschenmengen, zuweilen bis 20 %.

Kalkstein kostete	15 Frs.,
Kohle „	22—25 „
Holz „	8 „ per cbm.

Die Tagesproduktion belief sich auf 2500 bis 3000 kg Rohnickel. — Beim Steinschmelzen reduzierte sich der obige Materialverbrauch entsprechend.

Die heute zum Versand kommenden Erze sind weniger reich wie die der Periode 1880/83 oder die der Periode 1877/79. Der mittlere Metallgehalt des trockenen Erzes liegt zwischen 7 und 7,3 % *Ni.* Da jedoch die Erze heute mit Wassergehalten von 20 % angeliefert werden, so ist der Rohgehalt 5,6 bis 5,8 % *Ni.*

Augenblicklich arbeitet man mit grösseren Oefen; man kann den Wind auf 700 bis 800° bringen und den Koks an Ort und Stelle zu 40 Frs. per Tonne herstellen.

Kobalt. — Wie die Nickelerze, so finden sich die Kobalterze in den Serpentinzügen, und zwar meist in mit thonartigen Ablagerungen gefüllten Becken. Sie werden teils durch Tagebau, teils durch Stollenbau gefördert. Während man lange Zeit hindurch Erze mit 3,5 bis 4,5 % *Co* verarbeitet hat, liefern heute die Bergwerke von Mouéo, Koumac, Pouembout und Népoui Erze mit 6 bis 7 % *Co.* Da die Verwendung der Kobalterze eine beschränkte ist, so hat sich die Produktion auf 4000 bis 6000 Tonnen jährlich gehalten. In den Kobaltbergwerken hat man bisher einen planlosen Raubbau getrieben, so dass, wenn sich die Nachfrage nach Kobalt steigern sollte, mühevolle Arbeiten erforderlich sein würden, in dem durchwühlten Boden sich wieder zu orientieren.

Chrom. — Der Chromeisenstein tritt in Adern im Serpentin auf und als Alluvial-Chromit in Form von krystallinischen Einsprengungen in thonigen Ablagerungen, aus denen er sich leicht gewinnen lässt. Das stark mit thonigen Beimengungen erhaltene Erz wird durch nasse Aufbereitung konzentriert.

Eisen. — Eisenerze sind sehr verbreitet in Neucaledonien. Im Norden der Insel findet

sich das Eisen in den älteren Formationen als Oxyduloxyd in körnigem Zustande; in den Triasformationen als Brauneisenstein, stets manganhaltig, zuweilen auch goldhaltig; im Serpentin endlich findet es sich als chromhaltiges Oxyd und Hydrooxyd in unerschöpflichen Mengen. Analysen dieses Erzes, von Moissenet ausgeführt, ergaben:

$SiO_2 + FeO_2$.	5,60—7,60,
Al_2O_3	Spuren,
Fe_2O_3	69,60—73,00,
Mn_2O_3 . . .	2,00—0,60,
Cr_2O_3 . . .	5,33—2,85,
CaO	Spuren,
P_2O_5	nicht bestimmt,
$NaCl$	Spur—0,40,
H_2SO_4 . . .	0,60—0,70,
Glühverlust . .	16,60—14,30.

Kupfer, Blei und Silber führende Erze. — Das Kupfer, in den grösseren Teufen als Sulfid, in den geringeren Teufen als Oxyd, Oxydul und Carbonat auftretend, kommt in den Glimmer- und krystallinischen Schiefern in mächtigen Adern vor. Ueberhaupt scheint der Kupferreichtum ein ganz bedeutender zu sein. In dem Thale des Diahot, von Pam bis Bondé, einschliesslich des Distriktes von Arama, in den Thälern Néhoué und Koumac, im Norden der Insel, sind zahlreiche wichtige Bergwerke bereits in Betrieb. Durch einfache Aufbereitung liefert man die Erze mit 13 bis 15 % Cu und 200 bis 400 g Ag per Tonne. Im Distrikte Arama fördert das Bergwerk Pilou ein aus Kupferkies und Bleiglanz bestehendes Erz mit 10 bis 12 % Cu, 40 bis 44 % Pb und 600 bis 650 g Ag per Tonne.

Blei und Zink führende Erze. — Neben den Kupfererzen des Nordens findet man regelmässig silberhaltige Blei- und Zinkerze. Ein wichtiges Lager am linken Ufer des Diahot wird durch das Bergwerk Mérétrice ausgebeutet.

Mangan. — Lagerstätten mit Erzen von 45 bis 54 % Mn sind bei Gomen, Bourail, St. Vincent und Port-Laguerre aufgeschlossen, doch ist bei den jetzigen Erzpreisen an ein Ausbeuten derselben vorläufig nicht zu denken.

Antimon. — Antimonerz findet sich bei Nakéty, wo auch eine Schmelzhütte eine Zeitlang in Betrieb war, aber keinen Erfolg gehabt hat.

Quecksilber. — Bei Nakéty, Bourail und Tiaoué findet sich Zinnober, ist jedoch bis jetzt nicht gewonnen worden.

Wolfram. — Der hier gefundene Scheelit ($CaWO_4$) ist bis jetzt nur in einzelnen Nestern gefunden, aber nicht in abbauwürdigen Mengen.

Gold. — Das Vorhandensein ausgedehnter Gebirge mit Gesteinsarten, welche an sich schon auf die Möglichkeit des Goldvorkommens schliessen liessen, und endlich die Entdeckung von Gold in dem Geröll des Flusses Pouebo im Jahre 1868 führten zu weiteren erfolgreichen Nachforschungen. Muttergestein und dessen Alluvium findet sich in grosser Ausdehnung zwischen Pouerihouen und Pam an der Ostküste, sowie zwischen Bourail und Pam an der Westküste. Im Jahre 1870 folgte dann die Entdeckung des jetzigen Bergwerkes Fern-Hill bei Manghine, welche zu einer allgemeineren Suche nach Gold Veranlassung gab.

Das Goldlager bei Fern-Hill wurde sofort in Angriff genommen. Die Extraktion des Goldes geschah durch eine Amalgamations-Anlage am Ufer des Diahot. Die ersten 1200 Tonnen Golderz ergaben eine Ausbeute im Werte von 370 Frs. per Tonne. Im Januar 1873 jedoch stiess man auf Pyrite, aus denen das bisher abgebaute Mineral höchstwahrscheinlich stammte; die Verarbeitung der pyritischen Erze ergab so schlechte Resultate, dass man den Betrieb einstellte. Der Betrieb wurde im Jahre 1877 nochmals durch Higginson und Morgan aufgenommen, jedoch nach einiger Zeit wieder eingestellt, bis er endlich vor zwei Jahren mit zwei Schächten, welche bis auf den Pyrit geführt wurden, der bei einer Tiefe von 110 m eine Dicke von etwa 2 m erreicht hatte, wieder aufgenommen wurde.

Ein anderes Lager, Mine Ophir, findet sich am rechten Ufer des Diahot. Es wurde im Jahre 1880 entdeckt. Ein Abbau desselben findet noch nicht statt. Etwa 1 km von dieser Stelle entfernt tritt augenscheinlich dieselbe Pyritader leicht zugänglich wieder auf und ist auch hier eine Konzession unter dem Namen Mine Rose erteilt worden, welche wenigstens versuchsweise in Abbau genommen ist.

Einige andere Entdeckungen haben die Gegenwart von Glimmerschiefern zwischen Ouegoa und Pondelai, sowie in Quarziten zwischen den Missionen Balade und Pouebo festgestellt. Auch in den krystallinischen Schiefern zu Wagap, Canala und Coindé sind einige, wenn auch weniger beachtenswerte Funde gemacht worden.

Fossile Brennstoffe. — Schon im Jahre 1846 wurde das Vorhandensein von Kohle in Caledonien durch Montrouzier nachgewiesen. Auch Garnier fand im Jahre 1864 in der Umgebung von Nouméa Kohle auf. Beide Fundorte schienen jedoch nicht zum Abbau zu ermutigen. Es wurden aber die Nachforschungen nicht aufgegeben, so dass man in den Jahren 1888/89 thatsächlich ein kleines abbauwürdiges Becken zwischen den Flüssen Nondoué und Dumbéa auffand und durch einen Schacht Conseil de Guerre erschloss. Trotzdem noch mehrere Funde gemacht worden sind, findet thatsächlich ein eigentlicher Bergwerksbetrieb noch nicht statt. Privatkapital hat man dazu noch nicht bekommen können, und die Verwaltung scheint auch noch keinen durchschlagenden Erfolg erzielt zu haben. In ihren Eigenschaften können die Kohlen, besonders diejenigen der Zeche Conseil de Guerre, den Vergleich mit bisher nach Caledonien importierten australischen Kohlen sehr gut aushalten.

Algier.

Auch die Ausstellung der Mineralien Algiers ist durchaus beachtenswert (vergl. Notice Mineralogique par Le Service des Mines, Alger-Mustapha, 1900).

Eisen. — Die Eisenerze sind in Algier sehr verbreitet. Hämatit findet sich in Kalksteinen verschiedener Altersstufen, und macht es an einigen Stellen den Eindruck, als seien diese Ablagerungen die Rückstände eisenreicher Mineralquellen, an anderen Stellen, so z. B. bei Bar el Baroud, tritt der Hämatit in abbauwürdigen Mengen auf. — Ausserdem findet sich das Eisen auch als Carbonat in den unten unter Kupfer erwähnten Mergeln. — Ein oxydulhaltiger Roteisenstein findet sich bei Ain-Mokra (Mokta-el-Hadid). In der Gegend von Philippeville tritt ein ähnliches oxydisches Erz, zuweilen mit Pyriten gemischt, in schieferigen Schichten auf. Endlich findet sich auch ein mit wechselnden Mengen von Oxydul gemischter Roteisenstein, zuweilen auch mit Pyrit in den Eruptivgesteinen von Ain-Selma bei Collo.

Mangan. — Reine Manganerze treten in Algier nur ganz vereinzelt auf; dagegen sind einige Eisenerze ziemlich manganreich. Durchschnittlich enthalten letztere 2 bis 3 %, dasjenige von Bab Mt'eurba enthält sogar 4 bis 6 % *Mn*.

Chrom. — Chromeisenstein ist zwar in der Nähe von Collo in Form von kleinen Einsprengungen in Serpentin aufgefunden worden, jedoch nicht in abbauwürdigen Mengen.

Blei. — Unter den algierischen Fundstätten von mehr oder weniger stark silberhaltigen Bleierzen sind die ärmsten diejenigen der älteren vulkanischen Formationen, z. B. der Bergwerksdistrikte von Gar-Rouban und Cavallo.

In der Gegend von Collo (Sidi Camber) bildet ein ziemlich reiner Bleiglanz den einzigen nutzbaren mineralischen Bestandteil. Er findet sich hier in Schwerspat eingesprengt. — Im Westen findet sich eine Reihe untereinander weit voneinander getrennter Lager (Deglem, Coudiat-Ressas, Saïda, Kselna), welche jedoch eine auffallende Aehnlichkeit in ihrer Lagerung zeigen; sie finden sich alle in der gleichen oolithischen Lagerstätte.

Mehr oder weniger stark blendische Glanze, die auch Spuren von Kupfer enthalten, finden sich in Knollen und Adern in Sedimentärgesteinen dolomitischen Charakters, in den Departements Oran, Bou-Thaleb und Süd-Sétif. An der letztgenannten Stelle, wo man auf zahlreiche altarabische Bleierzgruben gestossen ist, hat man kürzlich auch beachtenswerte Galmeilager entdeckt und mutet nun auch an den übrigen geologisch ähnlichen Fundorten, besonders Oran, ebenfalls auf Galmei.

Auf den orbitulinischen Kalken des Ostens tritt eine Bleiglanz führende Schicht geringer Ausdehnung auf, welche bei Mesloula und Sidi-Youssef aufgeschlossen ist. Der Bleiglanz ist hier in sehr kleinkörnigen Einsprengungen in oft stark galmeihaltiger Gangart enthalten. — In dem Departement Alger ist das Bleiglanzvorkommen an sich ganz unbedeutend, lässt aber in der Art seines Auftretens und nach der Natur der Gangart auf die Nähe von Galmei schliessen.

Kupfer. — Das Kupfer tritt in Algier in zwei verschiedenen Formen auf, als Schwarzkupfererz und in Pyriten. Das Schwarzkupfererz hat man in Schiefern, besonders in Mergelschiefern, in beträchtlichen Mengen beobachtet. Die in diese Schichten eingelagerten Mineralien zeigen eine ziemlich konstante Zusammensetzung aus folgenden einfacheren Arten:

1. Spateisenstein, zuweilen mit leicht verwitterndem Schwefelkies, welcher in den näher zu Tage liegenden Schichten in Hämatit übergeht.

2. Bleiglanz, in den oberen Schichten in Cerusit übergehend.

3. Zinkblende, in den oberen Schichten in Galmei übergehend.

4. Schwarzkupfererz, vereinzelt mit Kupferpyriten auftretend. Schwerspat begleitet diese Erze nur an einzelnen Stellen.

Dieses Erzvorkommen erstreckt sich fast über das ganze Departement von Algier. In Kabylien findet sich das Schwarzkupfer in den Kalken der Lias- und Jurasformationen, dieselben in Adern durchsetzend. Stellenweise ist das Erz sehr silberreich.

In pyritischer Form tritt das Kupfer vorzugsweise an der tunesischen Grenze bei Kef-Oum-Theboul auf. Diese ganz isolierte Ablagerung findet sich im ligurischen Schiefer; sie enthält sowohl Bleiglanz wie Zinkblende. Zeitweilig hat hier ein recht lohnender Abbau stattgefunden. Ausserdem findet sich Kupferkies in den Eruptivgesteinen des Departements Constantine, und endlich in sehr feinen Einsprengungen in den schieferigen Schichten an der Westküste.

Zink. — Schon unter Blei wurde auf das Auftreten von Zinkerzen, in stellenweise recht beachtenswerten Mengen, hingewiesen. Besonders ist es die Blende, welche in den Mergeln des Departements Algier auftritt, und hier an verschiedenen Stellen, z. B. bei Goerrouma Sakamody, R'arbou und Nador-Chair.

Auch Galmei findet sich, teilweise sehr rein, teilweise mehr oder weniger stark blei- und eisenhaltig, besonders in dem Departement Constantine, wo in der Nähe von Sétif in dem Bergwerke Kef-Semmah ein Abbau stattfindet.

Quecksilber. — Das Quecksilber hat man in Form von Zinnober bei Ras el Ma in der Nähe von Jemmapes und zu Taghit (Aurès) in der unteren Kreide aufgefunden; bei Bir beni Salah auch im Gneis. Hier tritt der Zinnober in sehr reichen, aber nur kurzen Einlagerungen auf.

Antimon. — Antimonglanz mit etwas Zinnober findet sich in regelmässigen Adern in der unteren Kreide und den benachbarten Mergeln von Djebel Taya.

Auch das in dichter krystallinischer Form auftretende Oxyd hat man bei Hamimate und Sanza aufgefunden und abgebaut.

Schliesslich mag noch ein ausschliesslich in Algier vorkommendes Mineral, der Nadorit, ein chlorhaltiges Bleiantimoniat, erwähnt sein.

Arsen. — In Karézas tritt in dem dortigen Gneis ein Pyrit mit Arsenikalkies auf.

Schwefel. — In einigen Gipslagern ist zwar das Vorkommen freien Schwefels nachgewiesen, jedoch nicht in ausreichenden Mengen, um eine industrielle Verwertung zu rechtfertigen.

Steinsalz ist in Algier sehr verbreitet, und sind besonders im Süden mehrere mächtige Lager erschlossen.

Phosphate. — Die vor einigen Jahren in Westalgier entdeckten, sehr wichtigen Phosphatlager finden sich in Form von Adern in den Liaskalken. Die Ablagerungen sind sedimentären Charakters. Die ersten, etwas geringhaltigen Phosphate sind mit einigen Erfolgen in der Gegend von Tébessa abgebaut worden. Hier befinden sich jetzt drei Lager in lebhaftem Abbau neben einem andern in Tocqueville.

Fossile Brennstoffe. — Bis jetzt hat man in Algier nur eine mittelmässige Braunkohle bei Smendou (Constantine und Marceau Alger) gefunden. — Ganz kürzlich ist auch an einigen Stellen des Departements Oran Petroleum angetroffen worden, doch lassen die bisherigen Untersuchungen noch keine Schlüsse auf die Bedeutung der Quellen zu.

Die Gesamtproduktion an Mineralien belief sich während der Jahre 1894 bis 1898 auf die folgenden Mengen:

	1894 Tonnen	1895 Tonnen	1896 Tonnen	1897 Tonnen	1898 Tonnen
Eisenerze . .	343379	318176	374310	434296	446495
Verschiedene Erze . . .	26563	15846	24549	60064	28897
Phosphate. .	47957	113044	143098	220617	249721



Von den übrigen französischen Kolonieen mag noch Madagaskar erwähnt sein.

Madagaskar.

Eisen. — Eisenerze, und unter diesen Magnetit und Hämatit, sind an zahlreichen Stellen der Insel aufgefunden, und schon die Insulaner verstanden es, nach der bekannten, primitiven afrikanischen Arbeitsweise die Erze auf Metall zu verschmelzen. Auch ist der Versuch zum Betriebe eines Hochofens bei Mantasoa gemacht worden, doch ist der Mangel an Kohlen einer weiteren Entwicklung der Eisenindustrie auf Madagaskar bis jetzt hinderlich gewesen.

Gold — Auch das Gold scheint sehr verbreitet zu sein, wenn auch der Gehalt der goldführenden Mineralien ein geringer ist. Durchschnittlich wird er kaum über 2 g per Tonne kommen. Man hat das Metall in den quarzreichen alluvialen Ablagerungen, wie auch in den quarzigen Schichten der Gebirge selbst gefunden. Die alluvialen goldführenden Schichten werden in der allerprimitivsten Weise verwaschen, während drei der bis jetzt aufgefundenen goldführenden Quarzgänge, bei Ranomangatsiaka, de Nandrozia und d'Andryamparany durch die Co. Suberbie rationeller abgebaut werden.

Ausser den vorgenannten, in erster Linie bisher berücksichtigten Mineralien sind noch Blei-, Kupfer-, Zinn-, Zink-, Platin-, Quecksilber-, Antimon- und Nickelerze aufgefunden worden. Es scheinen jedoch ernstliche Versuche, den praktischen Wert dieser Fundorte zu ermitteln und einen rationellen Abbau der Lagerstätten einzuleiten, nicht unternommen worden zu sein.

Kohle scheint in Madagaskar nur wenig vorhanden zu sein. Bis jetzt ist nur von einem einzigen Becken berichtet worden, über dessen Wert und Ausdehnung die Ansichten sehr geteilt sind.

England und seine Kolonieen.

England.

Die Ausstellungen Englands stehen mit wenigen Ausnahmen auf fast allen Gebieten hinter denjenigen der übrigen Kulturstaaten zurück. England ist, wie seine eigenen Berichterstatter sagen, zum Teil wohl infolge seiner auswärtigen Verwickelungen, nicht dazu gekommen, eine Ausstellung zu veranstalten, welche ein richtiges Bild seiner Leistungsfähigkeit gäbe. Speziell die Bergwerksprodukte betreffend, weist der offizielle Katalog zwar 130 Aussteller auf; dieselben gehören jedoch vorwiegend den englischen Kolonieen an, so dass England selbst hinter seinen Kolonieen ganz in den Hintergrund tritt. Auch die Vertreter der englischen Kolonieen stellen die Aussteller des Mutterlandes und deren Vertreter meist dadurch in den Schatten, dass sie besser unterrichtet sind oder grössere Bereitwilligkeit zeigen, auf Anfragen über Ausstellungsobjekte Auskunft zu geben. Von den ausgestellten Erzen und anderen Mineralien bieten in der That Interesse nur diejenigen der

Englischen Kolonieen:

Kanada.

Von der Dominion Canada sind besonders die Provinzen Quebeck und British Columbia mit reicheren Sammlungen von Mineralien vertreten; von den Ausstellungen aus der Provinz Ontario ist diejenige der Canada und der Orford Copper Company die interessanteste.

Quebeck (Kanada).

Eisen. — Magnetit und Brauneisensteine finden sich augenscheinlich an zahlreichen Punkten der Provinz, und obgleich Kohle daselbst noch nicht gefunden ist, ist doch die Eisenindustrie eine sehr alte. (Vergl. Obalski, Industries Minerales de la Provence de Quebeck 1900.) Schon im Jahre 1737, also noch unter französischer Herrschaft, sollen nach dem eben genannten Berichte die ersten Eisenwerke unter dem Namen Forges de Saint Maurice in Betrieb gewesen sein. Man verarbeitete dort Brauneisenstein mit Holzkohle. Auch die heute noch arbeitende Canada Iron Furnace Co. zu Radnor, deren Hochöfen täglich 25 Tonnen Roheisen liefern, verarbeitet die Brauneisensteine ebenfalls noch mit Holzkohle, gleich zwei anderen Hochöfen zu Drummondville. An anderen Stellen, wo man versucht hat, Magnetit zu verarbeiten, hat man keinen Erfolg gehabt. Obalski verweist noch mit besonderem

Nachdruck auf die kolossale Ausdehnung des Magnetit führenden Sandes an der Nordküste des Golfes, bei Moisie am St. Jean-Flusse und bei Natashquan.

Von sehr grosser Ausdehnung, wenn auch vorläufig ohne industrielle Bedeutung, sind die Titaneisenstein-Lagerstätten, deren wichtigste sich bei St. Urbain an der Bucht von St. Paul, bei Sept Isles an der Nordküste und im Thale von Saguenay zwischen dem St. Jean-See und Chicoutimi befinden. Sollte, was ja von der Entwicklung der elektrometallurgischen Technik zu erwarten ist, ein brauchbares Verfahren der Verarbeitung und eine technische Verwendung von Titan gefunden werden, so würde die Provinz Quebeck ganz beträchtliche Mengen von Rohmaterial zu liefern im stande sein.

Chrom. — Obgleich das Vorkommen von Chromeisenstein in den Serpentinen der östlichen Kantons seit langer Zeit bekannt ist, so hat man doch erst im Jahre 1894 im Kanton Colraine angefangen, diese Lagerstätten abzubauen. Die Grube befindet sich ganz in der Nähe der dortigen Asbestgruben. Der Chromit findet sich, wie gewöhnlich, in unregelmässigen Nestern im Serpentin; auch die Qualität ist eine sehr wechselnde. Man fängt daher heute an, Aufbereitungsanstalten zu bauen, da ein Chromit mit weniger wie 50% Cr_2O_3 schwer verkäuflich ist. Die Zusammensetzung des dortigen Chromites ist aus nachstehenden Analysen ersichtlich. Nr. 1 war eine aus dem Muttergestein (Serpentin) entnommene Probe, während Nr. 2 aus angereichertem Sande stammte:

	1	2
Cr_2O_3	51,06	53,64
FeO	13,63	11,47
Al_2O_3	13,63	14,02
MgO	14,20	15,75
CaO	2,27	2,81
SiO_2	4,18	2,31

Der Chromit wird fast ausschliesslich nach Baltimore, U. S. A., verschickt. Der Preis von der Grube stellt sich für 50prozentiges Erz auf 18,00 Doll., für 45 prozentiges Erz auf 12 bis 14 Doll. per Tonne.

Kupfer. — Die östlichen Kantons der Provinz enthalten eine Formation, welche zu dem Cambrien gehört und eine Anzahl von Thon- und Talkschieferschichten enthält, die stark mit Erzen durchsetzt sind. Es finden sich hier Pyrite, mit 2 bis 5% Kupfer und 35 bis 40% Schwefel, mit Silbergehalten bis zu 30 g per Tonne Kupfer, zuweilen auch etwas goldhaltig. Hin und wieder finden sich in diesem Pyrite Kupfergehalte von 12 bis 15%. Um das Jahr 1864, als die Kupferpreise sehr günstige waren, wurden zahlreiche Lagerstätten abgebaut; auch wurde viel Kapital veranlagt, die Erze aufzubereiten und wenigstens bis auf Stein zu verschmelzen. Später, als die Kupferpreise niedriger wurden, liess man zahlreiche Gruben wieder eingehen, doch sind einige derselben, besonders diejenigen der Eustis und der Nichols Chemical Co., seither in Betrieb geblieben. Dieselben fördern 30 bis 40000 Tonnen jährlich. Die Nichols Chemical Co. hat ausserdem eine Schwefelsäurefabrik und eine Steinschmelzhütte eingerichtet, im Anschluss an welche Werke sie ferner noch eine Fabrik für Superphosphate und andere chemische Produkte in Betrieb gebracht hat. Die dortigen Gruben sind jetzt auf eine Tiefe von 700 bis 800 m gebracht und beschäftigen etwa 500 Menschen. Auch einige reichere, vorwiegend Kupferkies führende Gruben sind inzwischen in Betrieb gesetzt, von denen die Mine de Harvey Hill bei Reedsdale Eigentum von Dr. James Reed, eine andere bei Sherbrooke, Eigentum von John Mc. Caw ist.

Nickel. — In den östlichen Kantons, z. B. Oxford, hat man ein wenig dünn eingesprengten Millerit gefunden, welcher etwa 1% Nickel ergiebt. Auch auf der Insel Calumet ist eine kleine Ader von Pyrrhotit, analog dem Mineral von Sudbury, aufgefunden, welche jedoch etwas mehr Kobalt enthält, wie das letztere Mineral.

Molybdän. — An einigen Punkten hat man in dem Gneis auch Molybdänglanz aufgefunden. Ueber den Wert dieser Lagerstätten ist mit Rücksicht auf die beschränkte Verwendung des Molybdäns und seiner Verbindungen noch kein Urteil zu fällen.

Blei, Zink und Silber. — Bleiglanzgruben giebt es nur wenige in der Provinz Quebeck. Augenblicklich existieren nur zwei Bergwerks-Gesellschaften, welche sich mit der Gewinnung dieses Erzes beschäftigen: Die Canada Lead Co., welche die Lagerstätten am See Témiscamingue, und die Grand Calumet Mining Co.

zu Ottawa, welche die Lagerstätten auf der Insel Calumet und am See Memphrémagog ausbeuten. Die Erze der Insel Calumet sollen bis zu 0,6 % Silber enthalten, doch wird an einigen Stellen der Bleiglanz stark blendehaltig.

Antimon ist bis jetzt nur an einem Punkte in der Grafschaft Wolfe als Sulfit mit etwas gediegenem Antimon aufgefunden. Ein regelmässiger Abbau der Lagerstätten hat noch nicht stattgefunden.

Gold ist in der Grafschaft Beauce im Alluvium des Thales des Flusses Chaudiere, etwa 50 Meilen südlich von Quebeck, aufgefunden worden. Ein Abbau in grösserem Maassstabe hat nur an dem Flusse Gilbers stattgefunden, während im übrigen meist einzelne Goldgräber hier und dort arbeiten.

Asbest ist eines der Hauptbergwerksprodukte der Provinz Quebeck, welche etwa 90 % des Gesamtverbrauches der Erde davon liefert, Aufgefunden wurden die ersten Asbestlagerstätten in Kanada im Jahre 1878, und da die europäischen Fabrikanten die Bedeutung dieses Produktes sehr schnell erkannten, so kann es uns nicht in Erstaunen setzen, dass im Jahre 1888 der Jahresexport von hier aus schon 4000 Tonnen betrug und im Jahre 1898 bereits auf 15892 Tonnen gestiegen war. Ein bei der Asbestgewinnung erhaltenes Nebenprodukt, welches unter dem Namen Asbestic verkauft wird, war in diesem Jahre in Mengen von 7122 Tonnen mit exportiert worden. Der Gesamtwert der Produkte dieses Jahres belief sich auf 511256 Dollar; die in diesem Industriezweige beschäftigten Gesellschaften arbeiten mit einem Kapital von 2 Millionen Dollar und beschäftigen 800 Menschen. Die wichtigeren Bergwerke sind diejenigen von Thetford, vom Lac Noir, beide an der Quebeck Central Eisenbahn gelegen, ferner die Grube von Danville, an der Grand Tronc Bahn gelegen. Durch Abscheidung und mechanische Aufbereitung gewinnt man fünf verschiedene Produkte, welche ihrem Werte nach wie folgt rangieren:

Ia Rohasbest,
IIa Rohasbest,
Fibre,
Papier Stock,
Asbestic.

Die Gesellschaften, welche Bergwerksbetrieb auf Asbest in der Provinz Quebeck haben, sind die folgenden:

Bell Asbestos Co., Thetford Mines, King Bros Co., Thetford Mines, Johnsons Co., Thetford Mines, R. T. Hopper, Lac Noir, Glasgow and Montreal Asbestos Co., Lac Noir, United Asbestos Co., Lac Noir, J. Wertheim, Lac Noir, J. Reed, Lac Noir, Asbestos and Asbestic Co., Danville, Ottawa Asbestos Co., Ottawa.

Graphit. — In der Nähe von Ottawa Buckingham und Grenville hat man in einigen Gneisformationen eingesprengten Graphit mit Gehalten von 20 bis 60 % Reingraphit aufgefunden. Es sind schon drei Gewerkschaften bei Buckingham thätig, diese Graphitlager abzubauen und durch Aufbereitung eine marktfähige Ware herzustellen. Die Namen der Gesellschaften sind:

The Walker Mining Co., Buckingham,
The North American Graphite Co., Buckingham,
The Buckingham Co., Buckingham.

Phosphate. — Grüner und roter Apatit sind ebenfalls in der Grafschaft Ottawa aufgefunden und auch eine Zeitlang abgebaut. Heute scheint diese Industrie, abgesehen von der Produktion für den lokalen Bedarf in Quebeck, ganz darnieder zu liegen, da man bei der grossen Konkurrenz einen fremden Markt nicht finden konnte.

Glimmer. — In den Gneisformationen von St. Laurent sind drei Arten von Glimmer, der weisse (Muscovit), der gelbe (Phlogopit) und der schwarze Glimmer (Biotit) in mächtigen Lagern aufgefunden worden. Als Produzenten und Exporteure werden die folgenden Firmen angegeben:

Wallingford Bros, Perkins Mill; Louis Mac Laurin Co., East Templeton; Blackburn Bros., Ottawa; T. J. Watters, Ottawa; The Cascades Mica Co., Ottawa; The Vavassour Mining Association, Ottawa; W. F. Powell, Ottawa; The Mica Manufacturing Co., Ottawa; Webster & Co., Ottawa, W. H. Sills Mica Co., Ottawa; Eugène Munsell & Co., Ottawa.

Brennstoffe. — In dem Thale des St. Lorenz-Stromes zwischen Quebeck, Montreal und der Spitze des Champlain-Sees sind zahl-

	Anzahl der beschäftigten Menschen	Mengen in Tonnen	Brutto-Werte
Holzkohlen-Roheisen		5 761	116 154
Brauneisenstein	700	13 363	37 927
Magneteisenstein		22	66
Calcinierter Ocker	50	1 310	13 100
Chromeisenstein	100	1 804	25 000
Kupferarme Pyrite	340	35 686	143 884
Blende und Bleiglanz	48	1 300	21 900
Gold (Gewicht in Unzen angegeben)	50	370	6 500
Asbest	800	15 893	496 340
Asbestic		7 122	14 916
Graphit, präpariert	30	85	8 500
Phosphate		870	5 975
Glimmer	250	275	81 000
Kalkstein	250	1 000 000	140 000
	2 618		1 111 262

reiche kleine Gasquellen entdeckt, von denen einzelne auch nutzbar gemacht sind. Auch Petroleum ist im äussersten Osten der Provinz erbohrt worden, und es scheint, dass die Canada Petroleum Co. seit 1898 ergiebige Quellen erschlossen hat. Die Fortschritte in der Entwicklung dieser Industrie sind bisher durch den Mangel an Verbindungen nach diesen Gegenden hin gehemmt worden. Die nebenstehende Tabelle enthält eine Gesamtübersicht über die Produktion der wichtigeren Minerale und metallurgischen Produkte des Jahres 1890.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ÜBERFÜHRUNGSZAHL VON SCHWEFELSÄUREGEMISCHEN AUS MESSUNGEN AM BLEI-AKKUMULATOR.

Von *Arthur Kendrick*.

(Aus dem Göttinger Universitätsinstitut für physikalische Chemie.)



Der Blei-Akkumulator ist sowohl von der theoretischen wie von der technischen Seite eingehend studiert. Die chemische Reaktion, sowie die Abhängigkeit der E. M. K. von der Säurekonzentration sind von Heim, Streintz[1]), Dolezalek[2]), Mugdan[3]) und anderen mehrfach untersucht, trotzdem erscheint es angebracht, die E. M. K. exakter, als bisher geschehen ist, zu bestimmen, um die vorhergehenden Verhältnisse in quantitativer Hinsicht noch mehr zu klären.

Um Beobachtungen und Theorie zu vergleichen, haben Dolezalek und Mugdan die von Hittorf, bezw. Starck gegebenen Werte der Ueberführungszahl der H-Ionen benutzt. Die Resultate waren zufriedenstellend, indem die Theorie des Blei-Akkumulators auf thermodynamischer Grundlage sich bestätigen liess. Die Werte der Ueberführungszahl der H-Ionen in Schwefelsäure aber, welche von mehreren Beobachtern gegeben sind, stimmen nicht gut miteinander überein. Alle wurden nach fast derselben Methode bestimmt, und es scheint daher interessant, eine ganz andere Methode anzuwenden. Das ziemlich konstante Verhalten der Platten des Blei-Akkumulators reizt zu dem Versuch, sie als Elektroden in Konzentrationsketten zu benutzen und die Ueberführungszahl auf thermodynamischem Wege zu berechnen.

Für die Anregung zu dieser Methode und die Gelegenheit, sie unter seiner gütigen Aufsicht zu versuchen, habe ich Herrn Professor Nernst herzlich zu danken.

1. Bestimmung der E. M. K. des Blei-Akkumulators von der Konzentration 0,75 bis 50 % H_2SO_4.

Es wurden zu diesem Versuch nur möglichst reine Materialien gebraucht und immer streng darauf geachtet, sie rein zu halten. Drei Paar reiner Blei-Akkumulatorenplatten, etwa 5×4 cm, wurden mit reinem PbO gefüllt und in H_2SO_4, die ungefähr die Dichte 1,18 hatte, langsam formiert. Diese drei Paar kleiner Akkumulatorenplatten wurden in drei Cylindergläschen aufgehängt, die je etwa 400 ccm Säure enthielten und mittels eines Wasserbades und Thermostaten immer auf 25° konstant erhalten wurden. Die E. M. K. wurden nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode mit der E. M. K. eines Weston-Elementes verglichen. Der Wert

---

1) Wied. Ann. **46**, S. 449, 1892; **53**, S. 698, 1894.

2) Wied. Ann. **65**, S. 894, 1898; Zeitschrift für Elektrochemie 1898—1899, S. 533.

3) Zeitschrift für Elektrochemie **23**, S. 309, 1899.

der E. M. K. dieses Elementes ist als 1,020 Volt angenommen, weil eine Vergleichung mit zwei Clark-Elementen, deren E. M. K. vollständig gleich war und als 1,434 angenommen wurde, diesen Wert ergab.

Die Platten haben stets in der Säure von der betreffenden Konzentration mehrere Stunden, gewöhnlich zwei Tage oder noch länger gehangen. Während dieser Zeit wurden Beobachtungen der E. M. K. gemacht und der mittlere Wert von zwei oder mehreren Beobachtungen, nachdem die Ketten einen konstanten Zustand erreicht hatten, genommen. Diese Werte erscheinen in Tabelle I fett gedruckt. Die anderen Werte der Tabelle sind graphisch aus einer Kurve interpoliert, die nach den beobachteten Werten gezeichnet wurde. Die Werte, die auf diese Weise ausserhalb der Kurve zu liegen kamen, sind eingeklammert. Einige Bemerkungen über das Verhalten der Platten finden sich im Teil 3.

Tabelle I.

% H_2SO_4	E. M. K. des Bleiakkumulators bei 25°	% H_2SO_4	E. M. K. des Bleiakkumulators bei 25°
0,75	**1,744**	**22,12**	**[2,004]**
1,00	1,768	**22,21**	**[2,007]**
1,93	**1,815**	22,50	2,009
3,00	1,845	**24,82**	**[2,029]**
5,00	1,878	25,00	2,026
6,20	**1,892**	27,50	2,043
7,50	1,905	30,00	2,059
8,28	**1,911**	**30,98**	**[2,067]**
10,00	1,925	32,50	2,077
10,63	**1,929**	**32,61**	**[2,074]**
12,50	1,941	35,00	2,093
14,77	**[1,958]**	**36,00**	**[2,094]**
15,00	1,958	**36,29**	**[2,110]**
17,50	1,975	37,50	2,112
20,00	1,992	40,00	2,130
20,47	**[1,997]**	45,00	2,167
22,02	**2,004**	**49,16**	**2,198**

2. Die Bestimmung der Ueberführungszahl des H-Ion.

Moser[1]) benutzte die thermodynamischen Beziehungen von Konzentrationsketten, um die Dampfspannungserniedrigung über $ZnSO_4$ und anderen Lösungen zu bestimmen. Mugdan[2]) hat die Gleichungen abgeleitet für die Fälle der zwei Konzentrationsketten

Pb | verdünnte H_2SO_4 | konz. H_2SO_4 | Pb

und

PbO_2 | verdünnte H_2SO_4 | konz. H_2SO_4 | PbO_2.

Es ist daher unnötig, die Gleichungen hier wieder vollständig zu entwickeln. Zur Aichung wurden Wasserstoffelektroden in der Konzentrationskette

H_2 | verdünnte H_2SO_4 | konz. H_2SO_4 | H_2

benutzt. Der wesentliche Inhalt der Theorie ist kurz folgender:

1. Würde die Elektrizitätsmenge $2F$, wo F 96540 Coulombs bedeutet, durch die Kette mit Pb-Elektroden geschickt, so würde eine Veränderung der Säurekonzentration von n Mol H_2SO_4 stattfinden, wo n die Hittorfsche Ueberführungszahl des H-Ion bedeutet. Diese Ueberführung entspricht der Arbeit, die geleistet wird, wenn dieselbe Menge H_2SO_4 aus einer Konzentration zu der anderen überdestilliert wird. Sie ist anderseits gleich $2F\Delta E$ Volt-Coulombs, wenn ΔE die E. M. K. der Kette ist. Diese Destillationsarbeit ist durch die Formel $-RT\int_{c_1}^{c_2} nc \frac{\partial \ln p}{\partial c} dc$ gegeben, wo R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und p den Dampfdruck für diese Temperatur und c die Anzahl der Mol Wasser pro ein Mol Schwefelsäure bedeutet. Also ergiebt sich

$$(1) \quad . \quad . \quad \Delta E = -\frac{RT}{2}\int_{c_1}^{c_2} nc \frac{\partial \ln p}{\partial c} dc.$$

Wenn n konstant wäre, oder wenn $c_1 - c_2$ ziemlich klein genommen wird, so dass n praktisch konstant ist, so könnte dieser Ausdruck integriert werden. Wäre ferner p genau bekannt, so könnte n durch die Bestimmung der E. M. K. einer Kette erhalten werden. Da aber letzteres nicht der Fall ist, muss p durch Verbindung der Messungen zweier verschiedenartiger Ketten eliminiert werden.

2. In derselben Weise würde das Durchsenden von $2F$, in der H_2-Kette eine Konzentrationsveränderung von $(1-n)$ Mol H_2SO_4 hervorbringen. In diesem Falle ist also

$$(2) \quad . \quad . \quad \Delta E = -\frac{RT}{2}\int_{c_1}^{c_2} (1-n)c \frac{\partial \ln p}{\partial c} dc.$$

1) Wied. Ann. **14**, S. 62, 1881.
2) Zeitschrift für Elektrochemie **23**, S. 316, 1899.

Wenn in beiden Fällen (1 und 2) der Unterschied zwischen c_1 und c_2 sehr klein ist, können wir mit einer hinreichenden Annäherung die Gleichungen (1) und (2) in der Form

$$(3) \quad \ldots \quad \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial c} = -\frac{RT}{2} nc \frac{\partial \ln p}{\partial c} \text{ und}$$

$$(4) \quad \ldots \quad \frac{\partial \varepsilon_h}{\partial c} = -\frac{RT}{2} (1 - n) \frac{\partial \ln p}{\partial c}$$

schreiben, wo $\partial \varepsilon_1$ die kleine E. M. K. der *Pb*-Konzentrationskette, und $\partial \varepsilon_h$ die der H_2-Konzentrationskette ist. Dann ergiebt sich

$$(5) \quad \ldots \quad \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \varepsilon_h} = \frac{n}{1-n} \text{ oder } n = \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \varepsilon_h + \partial \varepsilon_1}.$$

3. Bei PbO_2-Elektroden wird die Konzentrationsänderung durch $2F$, $(2-n)$ Mol H_2SO_4 -2 Mol H_2O sein, d. h. H_2SO_4 wird von der konzentrierteren nach der verdünnteren Säure und Wasser in der umgekehrten Richtung transportiert werden. Also ist

$$(6) \quad \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial c} = -\frac{RT}{2} [(2-n)\, n + 2] \frac{\partial \ln p}{\partial c},$$

und unter Berücksichtigung von (6) und (4) ergiebt sich

$$(7) \quad \ldots \quad n = \frac{\partial \varepsilon_2 - 2\, \partial \varepsilon_h \left(\frac{c+1}{c}\right)}{\partial \varepsilon_2 - \partial \varepsilon_h}.$$

Kombinieren wir (6) und (3), so erhalten wir

$$(8) \quad \ldots \quad n = \frac{2\, \partial \varepsilon_1 \left(\frac{c+1}{c}\right)}{\partial \varepsilon_1 + \partial \varepsilon_2}.$$

3. Experimenteller Teil.

Bei der experimentellen Bestimmung wurde folgendermaassen verfahren. Die drei schon beschriebenen Akkumulatorenketten standen in einer Reihe im Wasserbade. Die Säurekonzentration in dem mittleren Cylinder war konstant gleich 1,180, die in den zwei anderen wurden variiert. Die Verbindung zwischen der konstanten Kette und jeder der zwei anderen bildete einfach ein Glasheber mit Hahn. So hat man zur gleichen Zeit zwei Konzentrationsketten. Die Säuremenge in jedem Cylinder betrug etwa 400 ccm, es konnte keine Konzentrationsveränderung durch Diffusion bemerkt werden. Die E. M. K. der *Pb*—*Pb*- und der PbO_2—PbO_2-Ketten wurde nacheinander beobachtet und dann zur Kontrolle die E. M. K. der beiden Akkumulatoren bestimmt, wenn diese gegeneinander geschaltet waren, das heisst, die Summe $\Delta E_{(Pb\text{-Elektroden})} + \Delta E_{(PbO\text{-Elektroden})}$ muss gleich der E. M. K. der zwei Akkumulatoren gegeneinander geschaltet sein. Die Uebereinstimmung war gewöhnlich innerhalb 0,0002 oder 0,0003 Volt. Es war gewöhnlich nötig, mehrere Stunden zu warten, bevor die E. M. K. annähernd konstant war.

Fast in allen Fällen wurden zwei Bestimmungen im Intervall von mehreren Stunden gemacht und aus diesen das Mittel genommen. Die Säuredichte wurde nach jeder Beobachtung der E. M. K. mittels einer Mohrschen Wage bestimmt.

War die H_2SO_4-Lösung mehr als 26 prozentig, war also ihre Dichte grösser als etwa 1,19, so zeigten sich die *Pb*-Elektroden alsbald von der Säure angegriffen und wurden dann nicht weiter verwandt.

Bei der Kette mit Wasserstoffelektroden war zwischen Elektrode und Hahn ein ziemlich grosses Reservoir (etwa 60 ccm) angebracht, um eine Konzentrationsveränderung infolge von Diffusion in nächster Nähe der Elektrode zu vermeiden, da die Säuremenge in dieser Stelle in der von Dolezalek[1]) beschriebenen Weise verringert war. Die Dichte der Säure wurde immer bestimmt, bevor die Kette gefüllt war, aber mehrere Kontrollversuche zeigten, dass die Konzentration während einer Bestimmung der E. M. K. sich nicht änderte. Bei mässigen Konzentrationen liess sich eine Aenderung der E. M. K. dieser Kette bei einer Temperaturänderung von 10° mit Sicherheit nicht nachweisen, und da es einige Schwierigkeiten machte, das Wasserbad mit dieser Kette zu benutzen, so habe ich alle diese Beobachtungen bei ungefähr 17° gemacht. In einer Seite dieser Kette wurde die Säure konstant gleich 24,9 % gehalten, in der anderen Seite wurde sie variiert.

Resultate.

In Tabelle II und III stehen fett gedruckt die beobachteten Werte der E. M. K. dieser verschiedenen Konzentrationsketten. Die Tabellen sind fast selbstverständlich, doch wird es vielleicht nützlich sein, ein Beispiel zu geben. In Tabelle II bei 6,20 % steht in Spalte 2

1) Zeitschr. für Elektrochemie 1898—99, Nr. 47, S. 537.



Tabelle II.

% H_2SO_4	E. M. K. der Pb-Kette Volt	E. M. K. der PbO_2-Kette Volt
0,75	**+0,1033**	**—0,1877**
1,00	+0,0930	—0,1680
1,93	**+0,0762**	**—0,1375**
2,50	+0,0707	—0,1275
4,00	+0,0612	—0,1095
5,00	+0,0560	—0,1010
6,20	**+0,0507**	**—0,0912**
10,00	+0,0370	—0,0692
14,77	**+0,0248**	**—0,0479**
15,00	+0,0232	—0,0452
20,00	+0,0108	—0,0220
20,47	**+0,0115**	**—0,0218**
22,21	**+0,0038**	**—0,0085**
24,82	**0,0000**	**0,0000**
25,00	—0,0009	+0,0011
30,00	—0,0110	+0,0260
32,61	**—0,0157**	**+0,0402**
35,00	—0,0170	+0,0526
35,99	**—0,0179**	**+0,0548**
36,29	—	**+0,0607**
40,00	—	+0,0812
45,00	—	+0,1118
50,00	—	+0,1451
55,00	—	+0,1810
55,69	—	**+0,1862**

Tabelle III.

% H_2SO_4	E. M. K. der H_2-Kette Volt
0,45	**—0,0252**
1,00	—0,0213
1,78	**—0,0179**
2,50	—0,0161
3,47	**—0,0149**
4,00	—0,0133
5,00	—0,0119
10,00	—0,0075
13,40	**—0,0058**
15,00	—0,0049
20,00	—0,0024
24,89	**0,0000**
25,00	+0,0001
30,00	+0,0036
34,98	**+0,0082**
35,00	+0,0085
40,00	+0,0141
45,00	+0,0206
50,00	+0,0277
50,30	**+0,0281**
55,00	+0,0364
60,00	+0,0465
63,57	**+0,0557**
68,13	**+0,0686**
73,33	**+0,0928**
76,40	**+0,1192**

der Wert +0,0507 Volt. Dies bedeutet, dass die Pb-Elektrode in der Säure von Konzentration 6,20 %, 0,0507 Volt höher war, als die Pb-Elektrode in der Säure von Konzentration 24,82 %. Von diesen beobachteten Werten wurden Kurven gezeichnet. Die anderen Werte, gewöhnlich gedruckt, in diesen Tabellen sind von den so gezeichneten Kurven entnommen.

Mittels der Gleichungen (5) und (7) und der aus den Kurven entnommenen Werte von $\partial \varepsilon_1$, $\partial \varepsilon_2$ und $\partial \varepsilon_h$ wurden die Werte von n berechnet, welche sich in Spalte 2, bezw. 3, von Tabelle IV befinden. Das n, welches der Säure vom Prozentgehalt 5, 7,5 u. s. w. entspricht, wurde mittels $\partial \varepsilon_1$, $\partial \varepsilon_2$ und $\partial \varepsilon_h$, die zu einer Säure von 2,5 % bis 7,5 %, bezw. 5 % bis 10 % gehören, berechnet; das n für eine 1,8 prozentige, 2,5 prozentige, 4 prozentige Säure wurde mittels $\partial \varepsilon_1$ u. s. w. von kleineren Unterschieden der Konzentrationen berechnet. Spalte 2 und 3 zeigen beide Minima zwischen 2,5 % und 4 % und Maxima bei nahe 12,5 %. Spalte 3 zeigt eine ziemlich schnelle und beständige Abnahme von 25 % an.

Die Messungen von Mugdan[1]) lassen sich mit den meinigen vergleichen. Berechnen wir n nach meinen Werten der E. M. K. der H_2-Kette

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1899, Nr. 23, S. 318.

Tabelle IV.

% H_2SO_4	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und PbO_2	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und Pb	% H_2SO_4	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und PbO_2	Ueberführungszahl der H-Ionen von H_2 und Pb
1,8	0,853	0,811	27,5	0,813	—
2,5	0,797	0,782	30,0	0,783	—
4,0	0,812	0,772	32,5	0,737	—
5,0	0,822	0,793	35,0	0,716	—
7,5	0,836	0,812	37,5	0,704	—
10,0	0,844	0,819	40,0	0,673	—
12,5	0,869	0,842	42,5	0,651	—
15,0	0,860	0,838	45,0	0,649	—
17,5	0,869	0,832	47,5	0,641	—
20,0	0,868	0,823	50,0	0,604	—
22,5	0,867	0,823	52,5	0,570	—
25,0	0,856	0,803	55,0	0,544	—

und nach den von Mugdan gegebenen Werten der E. M. K. der Pb- und PbO_2-Ketten, so erhalten wir die in Tabelle V stehenden Resultate. In Spalte 1 stehen die mittleren Werte der Säurekonzentrationen, z. B. 1,4 % ist der Durchschnitt von $^3/_{32}$ Mol und $^3/_{16}$ Mol.

Tabelle V.

% H_2SO_4	n aus Werten von Mugdan berechnet: H_2 und Pb Gl. (5)	H_2 und PbO_2 Gl. (7)	Mittel	n aus Werten von Kendrick berechnet: H_2 und Pb Gl. (5)	H_2 und PbO_2 Gl. (7)	Mittel	Mittel von Spalte 4 und 7
1,4	0,793	0,778	0,786	0,811	0,853	0,835	0,812
2,7	0,799	0,797	0,798	0,780	0,800	0,790	0,794
5,3	0,815	0,775	0,795	0,798	0,824	0,811	0,803
10,2	0,829	0,817	0,823	0,829	0,845	0,832	0,828
19,4	0,844	0,855	0,850	0,829	0,868	0,849	0,850

Diese Werte von n zeigen kein wirkliches Minimum, aber bei niedrigeren Konzentrationen sinken sie. Der Vergleich von Spalte 2 mit 5 dieser Tabelle zeigt Uebereinstimmung miteinander innerhalb 2 % des gesuchten Wertes. Bei Spalte 3 und 6 ist die Uebereinstimmung aber nicht so gut, und meine Werte sind alle etwas grösser als die von Mugdan. Spalte 4 und 7 stimmen ziemlich gut überein. Bei 1,4 % liegt der grösste Unterschied, die Abweichung beträgt hier ungefähr 6 % des Wertes n. In Spalte 8 ist der Durchschnitt von Spalte 4 und 7 gegeben, und diese Werte sind wahrscheinlich die besten, welche diese Messungen ergeben können. Sie zeigen ein Minimum bei ungefähr 3 % Säurekonzentration und ein Maximum oder wenigstens den höchsten Wert bei ungefähr 20 %.

Vergleich mit anderen Methoden.

In Tabelle VI werden alle vorhandenen Werte von n zum Vergleich zusammengestellt.

Tabelle VI.

% H_2SO_4	Ueberführungszahl des H-Ions				
	Konzentrationskette	Kohlrausch und Holborn [1]	Hittorf [2]	Wiedemann [3]	Starck [4]
0,5	—	0,807	—	—	0,855
0,6	—	—	0,794	—	—
1,0	—	0,809	0,788	—	—
1,4	0,812	—	—	—	—
2,7	0,794	0,814	—	0,824	0,836
4,1	—	—	0,823	—	—
5,3	0,803	0,819	—	—	0,824
10,2	0,828	0,828	—	0,811	0,810
15,6	—	—	0,826	—	—
19,4	0,850	0,832	—	0,824	—
25,0	0,856	0,830	—	—	0,785
30,0	0,783	—	—	—	0,785
41,0	0,665	—	0,712	—	0,782
41,5	—	—	—	—	0,723
50,0	0,604	0,784	—	—	—
55,0	0,544	—	—	—	0,525
64,0	—	0,732	0,600	—	—
70,0	—	—	—	—	0,460

In Spalte 2 ist für Lösungen von 1,4 % bis 19,4 % der Durchschnitt der nach den Messungen von **Mugdan** und mir berechneten Werte angegeben. Von 25 % an sind die von meinen PbO_2- und H-Konzentrationsketten berechneten Werte gegeben. Bis zu einer Säurekonzentration von 30 % stimmen die Werte in Spalte 2 so gut mit denen von den anderen Beobachtern überein, wie diese untereinander. Zwischen 45 % und 55 % stimmen meine Werte sehr gut mit den interpolierten Werten von **Starck** überein. Zwischen 30 % und 45 % sind sie niedriger als die anderen gegebenen Werte.

Bemerkungen über die Elektroden.

Die Messungen in Tabelle I waren zu verschiedenen Zeiten innerhalb von fünf Monaten gemacht, aber nicht in der Reihenfolge von der niedrigsten zur höchsten Konzentration. Die hier vorhandene gute Uebereinstimmung zeigt, dass die Platten, wenn sie in gutem Zustande sind, bei Säurekonzentrationen unter 35 % oder unter Dichte von 1,26 bis auf 0,004 Volt stimmende Werte der E. M. K. geben.

Die Werte, welche die drei Paar Platten gaben, stimmten gut miteinander überein. So ergab z. B. ein Versuch bei einer Konzentration von 22,02 % die E. M. K. 2,0037; 2,0041; 2,0055 Volt. Bei einer Konzentration 8,28 % zeigten zwei Paar 1,9110, bezw. 1,9107 Volt. Sonst waren die verschiedenen Paare immer in verschiedenen Säurekonzentrationen.

Das Verhalten der Pb-Platten bei Konzentrationen unter 25 % war regelmässig konstanter als das der PbO_2-Platten. Daher stimmen die aus den Messungen von **Mugdan** und von mir berechneten Werte besser miteinander überein, wenn Pb- und H_2-Elektroden, als wenn PbO_2- und H_2-Elektroden angewandt wurden. Bei höheren Konzentrationen anderseits können die Pb-Platten nicht gebraucht werden, während die PbO_2-Platten sich ziemlich konstant halten bis zu einer Konzentration von etwa 56 %, oder von Dichte 1,46.

Dass die Zusammensetzung der von **Mugdan** und mir gebrauchten Platten etwas verschieden war, zeigt die Verschiedenheit der respektiven Werte der E. M. K. von den Konzentrationsketten. Diese Differenz tritt dann vergrössert in dem durch Gleichung (8) berechneten Wert von n, Tabelle VII, auf, da $\partial \varepsilon_1$ und $\partial \varepsilon_2$ sich in entgegengesetzten Richtungen ändern.

Tabelle VII.

% H_2SO_4	Von Pb und PbO_2, Gl. (8)	
	Mugdan	Kendrick
1,4	0,820	0,700
2,7	0,800	0,710
5,3	0,900	0,742
10,2	0,856	0,755
19,4	0,784	0,718

Die Platten eines Blei-Akkumulators scheinen keine idealen Elektroden für diese Bestimmungen zu sein. Leider habe ich noch nicht Gelegenheit gehabt, andere Elektroden, insbesondere Hg-Elektroden, zu diesem Zwecke zu verwenden, doch hoffe ich, in den nächsten Monaten diese Versuche etwas weiter führen zu können.

Ich möchte zum Schluss gern meinen Dank Herrn Dr. **Dolezalek** aussprechen für seinen immer liebenswürdigen Rat und für die grosse Freundlichkeit, mit der er mir die Korrekturbogen seines bald erscheinenden Buches über Akkumulatoren zur Benutzung überliess.

1) **Kohlrausch** und **Holborn**, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 201. **Teubner**, Leipzig 1898.

2) Pogg. Ann. 106, S. 400, 1859.

3) Pogg. Ann. 99, S. 177, 1856.

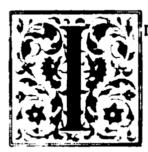
4) Zeitschr. f. phys. Chem. 29, S. 395.

ÜBER DIE SYNTHESE VON ORGANISCHEN SUBSTANZEN AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Octave Dony-Hénault.*

(Aus dem Universitäts-Institut für physikalische Chemie in Göttingen.)

Zweite Mitteilung[1]).

n unserer vorigen Abhandlung[2]) haben wir die Erscheinungen studiert, welche die Gegenwart einer undissociierten Substanz in der Nähe einer Elektrode, an welcher sich Ionen abscheiden, hervorruft, vorausgesetzt, dass diese Substanz und die entladenen Ionen im stande sind, direkt miteinander zu reagieren. Wir haben gesehen, dass diese Reaktion immer von einer mehr oder minder beträchtlichen Erniedrigung der Zersetzungsspannung begleitet ist, welche von der Natur des Depolarisators abhängt und bei ein und derselben Substanz mit der Konzentration des Depolarisators zunimmt.

Wir werden sehen, dass das Gesagte nicht mehr zutrifft, wenn die Reaktion nicht durch unmittelbare Vereinigung der entladenen Ionen mit dem Nichtelektrolyten zu stande kommt. Die Synthese des Jodoforms auf elektrischem Wege bietet hierfür ein Beispiel.

1) Herr Professor Elbs hat neulich in dieser Zeitschrift (Band **6**, Nr. 51) einige kritische Bemerkungen über unsere erste Mitteilung gemacht; wir möchten uns erlauben, einige Worte darauf zu erwidern. In seiner Bemerkung, in welcher wir mit grösstem Vergnügen den freundlichen Ton anerkennen wollen, macht er uns den Vorwurf, dass wir „die Bedeutung der Potentialbestimmungen an Stelle der einfachen, meist üblichen Angabe der Stromdichte etwas zu hoch und die Leistungen der letzten Jahre auf dem Gebiete der organischen Elektrochemie etwas zu niedrig einschätzen". Die letzte Bemerkung ist vielleicht durch einen etwas ungenauen Ausdruck unserer Ansicht, welcher sich in unsere erste Abhandlung eingeschlichen hat, veranlasst; sie ist aber nicht berechtigt. Niemand kann mehr wie wir bereit sein, den Erfolg der Elektrochemie in den letzten Jahren anzuerkennen und insbesondere die bedeutende Teilnahme des Herrn Professor Elbs an ihrer Entwicklung. Es liegt uns auch fern, den alleinigen Einfluss des Potentials in der chemischen Aktivität zu behaupten; im Gegenteil lehren ja gerade die neuen Theorieen, dass neben dem Potential der chemische Widerstand eine grosse Rolle spielt (siehe Nernst, Theor. Chemie, III. Aufl., S. 620). Aber wir glauben wohl nicht zu viel zu sagen, indem wir in Anlehnung an Professor Nernst und Professor Haber behaupten, dass zur Zeit die Bestimmung des Entladungspotentials der in Thätigkeit gesetzten Ionen die Unterlage abgeben muss für ein vollkommenes Studium der elektrolytischen Vorgänge. — Uebrigens dürfte unsere Arbeitsmethode von derjenigen des Herrn Professor Elbs doch nur insofern verschieden sein, als wir Hilfsmittel hinzuziehen, die Herr Professor Elbs zu verschmähen scheint.

Dony-Hénault.

2) Diese Zeitschrift Bd. **6**, S. 534.

Synthese des Jodoforms.

Die Darstellung des Jodoforms gehört zu den wichtigsten elektrolytischen Synthesen. Sie hat in der Technik Anwendung gefunden, weil man auf elektrolytischem Wege fast die theoretische Ausbeute erzielen kann.

Elbs und Herz[1]) haben die günstigsten Bedingungen für die Herstellung des Jodoforms im Laboratorium ermittelt. Man erhält die besten Resultate, wenn man eine Lösung elektrolysiert, welche auf 100 g H_2O 5 g Na_2CO_3, 10 g KJ und 20 ccm C_2H_5OH enthält. Die Stromdichte darf 1 Ampère pro Quadratdecimeter nicht überschreiten; der Anodenraum muss von einer Thonzelle eingeschlossen sein und die Temperatur in der Nähe von 60^0 gehalten werden.

Foerster und Mewes[2]) haben gezeigt, dass die Anwendung eines Diaphragmas nicht nötig ist, wenn man nur dafür Sorge trägt, dass die Alkalinität der Lösung nicht zunimmt, was sich durch Einleiten eines trockenen Kohlensäurestromes leicht erreichen lässt.

Nach Foerster rührt die Zunahme der Alkalinität der Flüssigkeit daher, dass 10 Aequivalente Base sich am negativen Pole bilden, während nur 7 Aequivalente Säure an der Anode auftreten. Da die Wanderungsgeschwindigkeit der OH-Ionen beträchtlich ist, so würde die Hydroxylkonzentration an der Anode zunehmen, wenn nicht das freie Kali in dem Maasse, in dem es sich bildet, durch die eingeleitete Kohlensäure neutralisiert würde.

1) Diese Zeitschrift Bd. **4**, S. 113.

2) Diese Zeitschrift Bd. **4**, S. 268.

Elbs und Foerster stellen, in Uebereinstimmung miteinander, den Bildungsprozess des Jodoforms durch folgende Gleichung dar:

$$CH_3CH_2OH + 10J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7HJ.$$

Ein Aequivalent Jodoform würde demnach entstehen auf Kosten von 10 Aequivalenten Jod und 10 Aequivalenten Elektrizität.

Mit der Wiederaufnahme des Studiums dieser Synthese im Laufe unserer Vorversuche wollten wir nur die Anwendbarkeit unserer Untersuchungsmethode[1]) darthun. Diese müsste uns in der That gestatten, durch einige Messungen von Zersetzungspunkten die günstigste Spannung für die Bildung des Jodoforms durch Einwirkung von freiem Jod auf Alkohol schnell zu ermitteln. Mit anderen Worten: einige mit Hilfe des Galvanometers ausgeführte Messungen müssten uns zu demselben Resultate führen, welches Elbs und Herz auf einem ebenso sicheren, doch umständlicheren Wege gefunden haben. — Wenn wirklich die obenstehende Gleichung eine exakte Darstellung des Vorganges ist, so muss das Hinzufügen einer genügenden Menge Alkohol zu einer alkalischen Jodkaliumlösung ein Fallen des Zersetzungspunktes der $\bar{J}$-Ionen hervorrufen, kurz, der Alkohol muss auf das an der Elektrode abgeschiedene Jod wie ein Depolarisator einwirken.

Unsere Messungen zeigen aber, dass dies nicht der Fall ist.

Entladungspotential der I-Jonen in Na² CO³ Lösung
Empfindl: des Galvanometers - 4,6^10^-17 Amp. - 1 Teilstrich.
A)
B) (Alkohol) Zusatz
Stromstärke in Galvanometrischen Skalenteilen ausgedrückt
Spannung in Volt.

Fig. 35.

I. Messung des Entladungspotentials der $\bar{J}$-Ionen (Fig. 35).

Lösung: 5 g Na_2CO_3, 10 g KJ, 100 ccm H_2O. Empfindlichkeit des Galvanometers: 1 Teilstrich gleich $4{,}6^{10-7}$ Ampère. Temperatur ca. 18⁰.

Kurve A.

Spannung	Stromstärke	$\frac{\Delta\iota}{\Delta\varepsilon} \times 100$
0,186	—0,25	
0,366	—0,2	
0,492	—0,05	
0,625	0	
0,746	0	0
0,878	0,02	16,4
1,02	+0,1	56,2
1,049	0,12	68,9
1,11	0,25	214
1,14	1,1	2830
1,18	2,6	3750
1,21	5,2	8660
1,25	8,4	8000
1,28	10,2	6000

Bemerkung: Alle Messungen sind gegen eine platinierte Wasserstoff-Elektrode, deren Potential gleich Null gesetzt wird, ausgeführt[1]).

II. Messung.

Lösung: 5 g Na_2CO_3, 10 g KJ, 20 ccm C_2H_5OH, 100 ccm H_2O. Empfindlichkeit des Galvanometers: 1 Teilstrich = $4{,}6 \cdot 10^{-7}$. Temperatur = 18⁰.

Kurve B.

Spannung	Stromstärke	$\frac{\Delta\iota}{\Delta\varepsilon} \times 100$
0,048	—0,4	
0,173	—0,3	
0,265	—0,3	
0,356	—0,2	
0,472	—	
0,518	—0,1	
0,59	0	
0,657	0	
0,79	0	0
1,02	0,15	65
1,16	1,05	643
1,199	2	2430
1,23	3,1	3580
1,3	5,0	2690

1) Die Darstellung dieser Methode befindet sich in unserer ersten Mitteilung (diese Zeitschrift, 3. Mai 1900, Band **6**).

1) Siehe Nernst, Theoretische Chemie, III. Auflage, S. 675.



Diskussion der Kurven.

Das Hinzufügen von Alkohol ruft, wie aus den Kurven A und B ersichtlich ist, nur eine geringe Leitfähigkeitsveränderung der Flüssigkeit hervor, während der Zersetzungspunkt der J-Ionen in Gegenwart dieses Reagens derselbe bleibt wie in nicht alkoholischer Lösung.

Der Alkohol wirkt daher in alkalischer Lösung nicht als Depolarisator auf die Jod-Ionen ein. Dieses Resultat steht im Widerspruche zu der von Elbs und Foerster angenommenen Gleichung, welche die elektrolytische Bildung des Jodoforms darstellen soll.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass das Jod an der Elektrode auf das Natriumcarbonat einwirkt, welches man dem Elektrolyten zugesetzt hat. Sehr einfache Ueberlegungen werden uns in den Stand setzen, diese Frage zu beantworten.

Im allgemeinen nimmt der Zersetzungspunkt eines Ions, gemessen gegen eine Wasserstoff-Elektrode, einen um so grösseren positiven Wert an, je mehr die Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen im Elektrolyten abnimmt.

Aus der Leitfähigkeit des reinsten Wassers berechnet sich das konstante Produkt $(\overset{+}{H} \cdot \overset{-}{OH})$ zu $0{,}64 \cdot 10^{-14}$. Da in einer normalen sauren Lösung die Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen $= 1$ ist, so muss die der $\overset{-}{OH}$-Ionen $= 0{,}64 \cdot 10^{-14}$ sein. In einer normalen alkalischen Lösung nimmt die Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen diesen Wert an.

Die einer Verminderung der $\overset{+}{H}$-Ionen-Konzentration um eine Zehnerpotenz entsprechende Zunahme des Entladungspotentials berechnet sich nach der Formel von Nernst zu 0,058 Volt. Der Uebergang einer Lösung von normalem Säuregehalt zu normalem Alkaligehalt wird daher den Zersetzungspunkt um $0{,}058 \times 14 = 0{,}812$ Volt erhöhen. Nun ist der Zersetzungspunkt der $\overset{-}{J}$-Ionen in normaler saurer Lösung $= 0{,}52$ Volt, er müsste also in normaler alkalischer Lösung $= 0{,}52 + 0{,}812 = 1{,}332$ Volt sein. Um den theoretischen Wert der Entladungsspannung des $\overset{-}{J}$-Ions in einer Lösung von Natriumcarbonat kennen zu lernen, müssen wir nur noch den Alkalititer unserer Flüssigkeit berechnen.

Die Flüssigkeit enthält 50 g Na_2CO_3 pro Liter; sie ist daher ungefähr normal in Bezug auf Na_2CO_3; was wir kennen müssen, ist aber die OH-Ionenkonzentration. Die Hydrolyse von $^1/_{10}$ normaler Na_2CO_3 bei 25^0 ist von Shields[1]) gleich 3,17% gefunden worden. Nach diesem Autor ist der Grad der Hydrolyse proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des nicht dissociierten Anteils. Wenn man die geringe Korrektion, welche, streng genommen, wegen der Temperatur und der grossen Konzentration der Karbonatlösung[2]) nötig wäre, ausser acht lässt, so hat man daher:

$$\frac{3{,}17}{x} = \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{10}} \qquad x = 3{,}17 \times 3{,}16 = \text{ca. } 10\,\%.$$

Der Titer der Karbonatlösung an freier Base ist also ungefähr $^1/_{10}$ n. Der Theorie nach müsste der Zersetzungspunkt des Jods in einer alkalischen Lösung von dieser Konzentration bei $1{,}332 - 0{,}058 = 1{,}274$ Volt liegen.

Unsere Messungen zeigen, dass die wirkliche Lage des Knickpunktes der Kurve nicht genau diesem Wert entspricht, weil der Knick sich bei 1,12 Volt findet, was eine Depolarisation von $1{,}274 - 1{,}12 = 0{,}154$ Volt bedeutet. Daraus muss man schliessen, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Gegenwart des alkalischen Carbonates in der Anodengegend die Ursache dieser schwachen Depolarisation ist und dass das entladene Jod wenigstens teilweise durch primäre Reaktion in eine Verbindung eintritt, ehe es auf den Alkohol einwirken kann. Zusammen mit dieser Feststellung würde die Abwesenheit der Polarisation der J-Ionen, in Gegenwart von Alkohol, vorhersehen lassen, dass das Jodoform in der elektrolytischen Synthese sich aus sekundärer Einwirkung des Alkohols und der Reaktionsprodukte des entladenen Jods auf das alkalische Carbonat bilden muss, und nicht, wie es die Gleichung von Elbs und Herz verlangt, durch direkte Einwirkung von Jod auf Alkohol entsteht.

Jedoch ist die Sicherheit dieser Deduktion eine beschränkte, denn die Bildung des Jodoforms vollzieht sich bei ungefähr 60^0, während

1) Shields: Zeitschrift für physikal. Chemie **12**, S. 167 (1893).

2) Das Gesetz der hydrolytischen Spaltung ist nur für verdünnte Lösungen gültig.

unsere Messungen bei Zimmertemperatur ausgeführt worden sind. Nun ist es möglich, dass eine Temperatursteigerung um 40⁰ eine nicht zu vernachlässigende Verschiebung in der Lage der Zersetzungspunkte bedingt.

Man kann sich aber auf einem anderen Wege hierüber Gewissheit verschaffen. — Bevor wir die Untersuchung dieses Problems bis in alle Einzelheiten aufnehmen, wollen wir das Resultat von Messungen über anodische Zersetzungsspannungen von Soda in reiner wässeriger Lösung mitteilen. Diese Messungen sind weder von Glaser, noch von Bose ausgeführt worden; ausserdem haben sie für uns grosses Interesse,

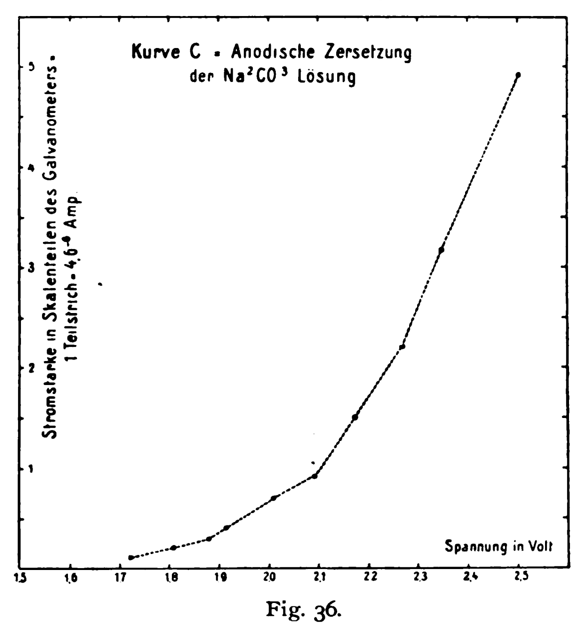


Fig. 36.

denn es kommt uns darauf an, die Entladungsspannungen der verschiedenen Ionen zu kennen, welche an der Anode während der Elektrolyse abgeschieden werden können.

Der erste anodische Zersetzungspunkt in reiner alkalischer Carbonatlösung findet sich bei ungefähr 1,7 Volt; die Kurven zeigen immer nur eine starke Krümmung, aber keinen deutlichen Knick, wir haben die Deutlichkeit weder durch Variation der Konzentration, noch durch Verringerung der Polarisationsoberfläche verstärken können; diese Spannung entspricht nach der Meinung von Nernst und Küster der Entladung der $\bar{O}H$-Ionen[1]). Wenn man die Empfindlichkeit des Galvanometers vermindert, so erhält man einen Knickpunkt der Kurve bei ungefähr 2,1 Volt. Er zeigt vielleicht die Zersetzung der $\overline{\overline{CO}}_3$- oder $\overline{HCO}_3$-Ionen an. (Kurve C, Fig. 36.) Wir werden diese Daten bald verwerten können.

Anodische Zersetzungsspannung des Natriumcarbonats.

Lösung: 5 g Na_2CO_3, 100 ccm H_2O.
Empfindlichkeit des Galvanometers: 1 Teilstrich = $4,6^{10^{-6}}$ Amp.

Kurve C.

Spannung	Stromstärke	$\frac{\Delta i}{\Delta e} \times 100$
1,21	0	
1,3	0,01	
1,425	0,06	
1,52	0,03	— 0,3
1,615	0,0	— 0,3
1,72	0,1	+ 105
1,805	0,2	115
1,88	0,3	133
1,91	0,4	330
2,005	0,71	327
2,09	0,92	220
2,17	1,5	725
2,27	2,2	700
2,35	3,2	1250
2,52	4,9	1000
2,6	5,41	640
2,8	7,75	870
2,88	8,3	1440
2,95	9,4	1570

Theorie der Bildung des Jodoforms.

Unsere galvanometrischen Messungen haben uns zu der Hypothese geführt, dass die Synthese des Jodoforms auf der Reaktion des Alkohols mit dem Produkte der primären Einwirkung des an der Elektrode abgeschiedenen Jods mit dem in der Nähe der Elektrode vorhandenen kohlensauren Natrium beruht.

Die chemische Wirkung des Jods auf das kohlensaure Natrium kann zur Bildung von Hypojodit, Jodat und Perjodat führen. Von den beiden letzteren Substanzen kann man nicht annehmen, dass sie sich an der Bildung des Jodoforms beteiligen. — Die erstere scheint dagegen ganz besonders geeignet zu sein, diese Rolle zu spielen; aber von vielen Chemikern wird angenommen, dass sie in freiem Zustand überhaupt nicht existenzfähig sei. Indessen sprechen die Analogie, welche Chloroform, Bromoform und Jodoform vereinigt, sowie die Thatsache, dass die beiden ersteren allgemein

1) Dieser Punkt war schon von Le Blanc festgestellt. Zeitschr. für phys. Chem., Bd. 8, S. 311.

als das Resultat der gleichzeitig chlorierenden, bezw. bromierenden und oxydierenden Wirkung der Hypochlorite, bezw. Hypobromite auf Alkohol aufgefasst werden, für die oben angeführte Hypothese. Man muss daher annehmen, dass trotz ihrer so unbeständigen Natur die unterjodige Säure im stande ist, eine synthetische Rolle zu spielen.

Wenn wir in die Gleichung für die Jodoformsynthese die Unterjodigsäure hineinziehen, so kommen wir zu den beiden folgenden Möglichkeiten:

$$\text{I.}\quad CH_3\,CH_2\,OH + 8\,HJO = CHJ_3 + CO_2 + HJO_3 + 4\,H_2O + 4\,HJ.$$

(Bildung von Jodat neben Jodoform.)

$$\text{II.}\quad CH_3\,CH_2\,OH + 5\,HIO = CHJ_3 + CO_2 + 2\,HJ + 4\,H_2O.$$

(Keine Jodat-Bildung.)

Die Untersuchungen von Elbs und Herz ermächtigen uns, die erste Gleichung zu verwerfen; diese Autoren haben in verschiedenen Versuchen die Menge des gebildeten Jodates bestimmt, sie haben z. B. folgende Resultate erhalten:

	KJ	KJO_3	CHJ_3	% CHJ_3
a	5 g	0,379	1,238	56 %
b	10 „	0,0866	1,71	77,7 „
c	15 „	0,0288	1,706	93 „

Wenn die Gleichung I genau die Synthese darstellte, so hätten Elbs und Herz in dem dritten Versuche eine ungefähr 30 mal grössere Menge Jodat finden müssen.

Ein Aequivalent Jodoform verlangt zu seiner Bildung fünf Aequivalente HJO, zehn Aequivalente Elektrizität und zehn Aequivalente Jod, denn die primäre Reaktion, welche sich an der Elektrode abspielt, muss wie folgt dargestellt werden:

$$\text{III.}\quad H_2O + K_2\,CO_3 + 2\,J_2 = 2\,KJ + 2\,HJO + CO_2$$

und besser, wenn man die hydrolytische Spaltung des Alkalicarbonats in Betracht nimmt:

$$\text{IV.}\quad \overline{OH} + 2\,J = \overset{+}{H} + \overline{J} + \overline{JO}.$$

Man sieht leicht ein, dass die Berechnung der Ausbeute nach der Gleichung von Elbs und Herz oder nach der unserigen zu gleichem Resultate führen muss, denn zwei Aequivalente Jod geben nur ein Aequivalent unterjodige Säure.

Bildung von Jodat.

Alle Autoren, welche das Problem von der Existenz der unterjodigen Säure studiert haben (Schönbein, Berthelot, Lenssen), stimmen darin überein, dass sie ihr ein grosses Bestreben, Jodsäure zu bilden, zuschreiben. Diese Umsetzung wird am einfachsten durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\text{V.}\quad 3\,HJO = HJO_3 + 2\,HJ,$$

aber sie vollzieht sich vielleicht auch auf eine andere Weise. Wenn die Lösung, in der sich diese Umsetzung abspielt, Alkohol in genügender Menge enthält, so kann die unterjodige Säure auch ein Bestreben haben, welches auf die Bildung von Jodoform hinausgeht. Dann wird die relative Menge dieses Produktes, welche man sowohl elektrolytisch, wie auch nach dem gewöhnlichen chemischen Verfahren erhält, der Menge des sich bildenden Jodats umgekehrt proportional sein.

Je nachdem einer der beiden konkurrierenden Prozesse, welche wir durch die Gleichungen II und V dargestellt haben, den anderen an Geschwindigkeit übertrifft, wird die Ausbeute an Jodoform zu- oder abnehmen, und das Maass dieser Ausbeute hängt schliesslich von der Gesamtheit der Bedingungen ab, welche die Reaktions-Geschwindigkeit der beiden Umsetzungen

a) $HJO \longrightarrow HJ,\ \underline{HJO_3},$

b) $HJO + C_2H_5\,OH \longrightarrow HJ,\ \underline{CHJ_3}$

regeln.

Das hat schon Foerster vorausgesagt in seiner Erklärung [1]) über den Einfluss der Konzentration an freiem Alkali auf die Bildung von Jodoform. Dieser Autor hat in der That gezeigt, dass die Ausbeute an Jodoform abnimmt, wenn man die Alkalikonzentration vergrössert.

Je beträchtlicher die Konzentration an freiem Kali ist, um so schneller geht die Umwandlung a vor sich.

Anderseits kann man vorhersehen, dass die Gegenwart einer beträchtlichen Menge Jodid oder Jodat in der Unterjodigsäurelösung eine Verlangsamung der Umwandlung dieses Produktes in Jodat-Jodid und daher auch eine Vermehrung der Ausbeute an Jodoform in einer alkoholischen Lösung zur Folge hat.

1) Siehe Foerster l. c.

Diese letzte Betrachtung erklärt leicht den Unterschied der Ausbeuten in dem elektrolytischen Prozesse einerseits und dem rein chemischen Prozesse anderseits.

Diese Differenz ist sehr beträchtlich; während man nach Elbs auf elektrolytischem Wege eine fast theoretische Ausbeute an Jodoform (etwa 98 %) erreichen kann, giebt der chemische Prozess im allgemeinen nur 20 bis 40 %; entsprechend dem Gewichte des angewendeten Jods. Dies ist ein Grund dafür, dass das alte Verfahren mehr und mehr abkommt.

Dieser Umstand findet nach unserer Hypothese leicht eine Erklärung, wenn man bedenkt, dass die Lösung in dem elektrolytischen Prozesse, vom Auftreten der ersten Spuren in Freiheit gesetzten Jods an, einen sehr grossen Ueberschuss von Kaliumjodid enthält, welcher die gebildete unterjodige Säure vor einer schnellen Umwandlung in Jodat bewahrt. — Das Gegenteil ist in dem alten chemischen Prozesse der Fall, und man muss annehmen, dass die grösste Menge des angewendeten Jods aufgezehrt wird, um die Lösung an Jodid und Jodat zu bereichern.

Diese Auffassung haben wir experimentell bestätigt, indem wir zeigten, dass durch im Ueberschuss zugefügtes Jodid oder Jodat zu der alkoholischen und mit Carbonat versetzten Lösung, die Menge des gebildeten Jodoforms in dem alten Prozesse bedeutend gesteigert werden kann.

I. Versuch:

Zwei Kölbchen A und B werden mit einem Rückflusskühler bei 60 bis 70° auf ein Wasserbad gebracht.

A enthält 9 g Na_2CO_3, 10 g KJ, 50 ccm H_2O, 10 ccm C_2H_5OH (96 %), 10 g fein gepulvertes Jod.

B enthält dieselben Substanzen in denselben Mengen, aber kein Jodkalium. Das Jod wurde in kleinen Portionen allmählich zugefügt.

A war nach 10 Stunden entfärbt und enthielt 2,02 g Jodoform.

B war nach 13 Stunden entfärbt und enthielt 1,35 g Jodoform.

Ausbeute in A 65 %,
„ „ B 43 „

II. Versuch:

In 250 ccm H_2O wurden 40 g Na_2CO_3 gelöst (Lösung D).

Drei Kolben A, B, C wurden bei 60 bis 70° auf dem Wasserbade belassen, bis alle entfärbt waren.

A enthielt 50 ccm der Lösung D, 9 g Jod, 10 ccm C_2H_5OH, 50 ccm H_2O.

B enthielt dieselben Substanzen in denselben Mengen + 10 g KJ.

C enthielt dieselben Substanzen in denselben Mengen; die 50 ccm der Lösung D waren zuerst mit KJO_3 gesättigt.

Die ganze Menge des fein gepulverten Jods wurde in zwei Malen zugefügt; die Dauer der Entfärbung war viel beträchtlicher (ca. 30 Stunden).

Gewicht des Jodoforms	Ausbeute
in A 0,95 g,	in A 34,3 %,
„ B 1,375 „	„ B 49,6 „
„ C 1,755 „	„ C 63,3 „

Der Einfluss des Jodats ist besonders beträchtlich. Man kann daraus schliessen, dass das in der alten Technik angewandte Verfahren, welches darin besteht, dass man nach jeder Operation einen Chlorstrom durch die Lösung schickt, um daraus das Jod zu regenerieren, nicht tauglich ist, um schnell eine möglichst grosse Menge Jodoform zu erhalten. Es würde viel vorteilhafter sein, das sich nebenbei bildende Jodid und Jodat sich ruhig in der Lösung anreichern zu lassen.

Existenz und Eigenschaft der unterjodigen Säure.

Im Jahre 1861 hatte Schönbein[1]) in scharfsinniger Weise schon erkannt, dass die Auflösung von Jod in alkalischer oder ammoniakalischer Flüssigkeit zur gleichzeitigen Bildung von Hypojoditen führt, welche sich schnell, bei Siedetemperatur sogar momentan, in Jodat verwandeln. Den Hypojoditen verdanken diese Lösungen ihre entfärbende Wirkung auf Indigo. Sie färben Stärke blau und geben mit Wasserstoffsuperoxyd eine lebhafte Sauerstoffentwicklung. Diese letzte Eigenschaft ist allerdings nicht geeignet, das Hypojodit zu charakterisieren, denn in alkalischer Lösung von Jodkalium ver-

1) Schönbein, Journal für prakt. Chemie, Bd. **84**, S. 388, 389.



anlasst Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls eine Sauerstoffentwicklung [1]).

Die Lösung des Hypojodits ist gelb und besitzt einen safranartigen Geruch. Sie bildet sich leichter, wenn man eine alkalische Lösung auf fein gepulvertes Jod einwirken lässt.

Zwei bemerkenswerte Resultate, zu welchen Schönbein gelangte, müssen hier angeführt werden. Zuerst zeigte er, dass eine wässerige Lösung von Jod, mit genügend Alkali versetzt, so dass sie nicht mehr Stärke färbt, von neuem die blaue Farbe der Jodstärken annimmt, wenn man Kohlensäure einleitet. Zweitens beobachtete er, dass ein Ueberschuss von Kaliumjodid die entfärbende Wirkung von Alkali auf Jod verlangsamt, was darauf hinauskommt, dass Kaliumjodid die Umwandlung des Hypojodits in Jodat verzögert, denn wir können im Gegensatze zu Schönbein die Annahme gelten lassen, dass die unterjodige Säure ihr Jod an die Stärke abgiebt. Man sieht, dass Schönbeins Beobachtungen mit den unserigen im Einklang sind und dass die Bildung der unterjodigen Säure oder des Hypojodits durch Gegenwart von Alkalicarbonat teilweise begünstigt wird.

Darstellung einer Lösung von unterjodiger Säure.

Es muss möglich sein, die oben angeführten Schlüsse zu bestätigen, denn die Elektrolyse einer mit Alkalicarbonat versetzten Kaliumjodidlösung muss gestatten, die Existenz der unterjodigen Säure zu erkennen.

Eine alkalische Lösung von Jodkalium hergestellt, wie es Elbs und Herz für die Darstellung des Jodoforms vorschreiben, wurde mit einem sehr schwachen Strome der Elektrolyse unterworfen (pro Quadratdecimeter $^3/_{1000}$ Ampère). Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf der Elektrolyse.

Man sieht, dass die günstigste Temperatur für die Bildung des Jodoforms genau diejenige ist, welche in Abwesenheit von Alkohol die schnellste Bildung von HJO bewirkt, und man kann also sagen, dass ein Parallelismus zwischen den günstigsten Bedingungen für die Bildung der beiden Produkte Hypojodit und Jodoform besteht.

1) Schöne, Liebigs Annalen, Bd. **195**, S. 228 oder Dammer, Bd. **1**, S. 426.

Temperatur in Graden	Zeit in Min.	Freies Jod (mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt)	Geruch der Lösung	Färbung der Lösung
15—20	10	schwache Färbung	schwach safranartig	gelbbraun
15—20	60	deutliche Färbung	schwach safranartig	gelbbraun
63-67 [1])	180	unmerkliche Färbung	safranartig	citronengelb
80		farblos	kein safranartiger Geruch	farblos

Direkter Beweis.

Ausser allen diesen indirekten Bestätigungen der Theorie giebt es auch einen direkten Beweis, denn es genügt, zu zeigen, dass man Jodoform mit einer Lösung von Hypojodit ohne freies Jod erhalten kann. Auch haben wir versucht, auf elektrolytischem Wege eine völlig jodfreie Lösung von Hypojodit herzustellen, welche genügend konzentriert wäre, um mit Alkohol eine wahrnehmbare, oder doch wenigstens nachweisbare Menge von Jodoform zu geben. Aber leider haben uns diese Versuche kein sicheres Resultat gegeben. — Wenn man eine Lösung von Hypojodit ohne jede Spur von freiem Jod erhalten will, ist man gezwungen, mit sehr geringer Stromdichte zu arbeiten. Wenn die Stromdichte wächst, so nimmt die Konzentration an Hypojodit natürlich zu, aber es lässt sich die Gegenwart von freiem Jod nicht vermeiden. Die vollständige Ausziehung des Jods durch Benzol oder Chloroform ist auch nicht ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen. Um eine grössere Konzentration an Hypojodit zu erhalten, haben wir einen Umweg eingeschlagen. Lippmann [2]) hat beobachtet, dass, wenn man eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd schüttelt, man durch Filtration über Asbest oder Quecksilberoxyd eine klare Lösung von Unterjodigsäure-Anhydrid erhalten kann (Lippmann nennt sie

1) Die mit Chloroform geschüttelte Lösung giebt nur eine unmerkliche Färbung; wenn man zu der oberen Schicht ein wenig Kleister zufügt, so färbt sich diese tiefblau. — Die gelbe Farbe der Lösung wird nicht durch das von KJ zurückgehaltene Jod hervorgerufen, denn mit Aether nach schneller Abkühlung geschüttelt, giebt die wässerige Lösung ihre Färbung an das Lösungsmittel ab.

2) Lippmann, Comptes Rendus, T. **63**.

entsprechend der veralteten Nomenklatur unterjodige Säure). Diese Lösung enthält gar kein freies Jod und zersetzt sich nach einiger Zeit unter Bildung von Quecksilberjodid und Jod.

Nach Wiederholung dieser Versuche und nachdem wir festgestellt hatten, dass die Lippmannsche Flüssigkeit von Jod völlig frei war, haben wir ihre Einwirkung auf Alkohol in alkalischer Lösung untersucht. Zu einer Lösung von Jodkalium und Alkalicarbonat, in demselben Verhältnis, wie sie zur elektrolytischen Darstellung von Jodoform angewandt wird, liessen wir bei 60° die Lippmannsche Lösung fliessen, welche vorher über frisch gefälltes Quecksilberoxyd filtriert war. Ein Tropfen der alkalischen Lösung, welcher ganz deutlich nach Jodoform roch, wurde im Reagenzrohr mit $^1/_2$ ccm konzentrierter wässeriger Kalilauge und einigen Krystallen Phenol zusammengebracht und das Ganze vorsichtig zur Trockne eingedampft.

Der innere Teil des Röhrchens bedeckte sich mit einer schönen tiefroten Kruste, die in Alkohol mit karminroter Färbung sich löste. Diese Reaktion ist für Jodoform charakteristisch[1]).

Nachdem wir unserer Lösung 10 bis 20 ccm Lippmannscher Lösung zugefügt hatten, stellten wir das Ganze zum Erkalten zurück. Nach einigen Stunden hatte sich eine ziemliche Menge von Jodoformkrystallen auf dem Boden des Becherglases abgesetzt.

Diesem Versuche glauben wir eine entscheidende Bedeutung zuschreiben zu dürfen.

Zusammenfassung.

Die Jodoformsynthese auf einfach chemischem, sowie auf elektrolytischem Wege ist nicht der Einwirkung von freiem Jod auf alkalische Lösung von Alkohol zuzuschreiben. Das Jodoform bildet sich sekundär, indem Alkohol die unterjodige Säure nach der folgenden Gleichung zersetzt:

$$CH_3CH_2OH + 5\,HJO = CO_2 + CHJ_3 + 2\,HJ + 4\,H_2O.$$

Da die unterjodige Säure wie die unterchlorige Säure offenbar eine äusserst schwache Säure ist, so kann man schliessen, dass die Hypojodite nach der Gleichung

$$NaJO + H_2O = \overset{+}{Na}\overset{-}{OH} + HJO$$

weitgehend hydrolytisch gespalten sein müssen. Das Hypojodit bildet sich nach der Gleichung:

$$\overset{-}{OH} + J_2 = \overset{-}{JO} + \overset{+}{H} + \overset{-}{J}.$$

Die unterjodige Säure ist unbeständig und kann auf zweierlei Weise zerfallen:

$$HJO \longrightarrow JH,\ HJO_3,$$
$$HJO + C_2H_5OH \longrightarrow JH,\ CHJ_3.$$

Das Maass der Ausbeute an Jodoform hängt daher von der relativen Geschwindigkeit dieser beiden konkurrierenden Prozesse ab.

Diese Hypothese lässt sich ableiten aus der Abwesenheit von jeder anodischen Depolarisation des Jods, wenn man eine Lösung von Kaliumjodid und Soda mit Alkohol versetzt, und der Thatsache, dass eine schwache Depolarisation des Jods durch das Alkalicarbonat stattfindet. Sie wird indirekt durch folgende Beobachtungen bestätigt: Die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Jodoforms bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat und Alkalijodidlösungen in Gegenwart von Akohol sind auch die vorteilhaftesten für das Entstehen von Unterjodigsäure in Abwesenheit von Alkohol.

Die Verlangsamung der Umsetzung der Unterjodigsäure in Jodat durch Zusatz von Jodid oder Jodat im Ueberschuss begünstigt den damit konkurrierenden Prozess der Bildung von Jodoform. Man kann in dem gewöhnlichen chemischen Verfahren die Ausbeute beträchtlich steigern, wenn man der mit Carbonat versetzten Jodlösung Jodid oder Jodat zufügt. In der gewöhnlichen Technik arbeitet man verkehrt, indem man nach jeder Operation das gebildete Jodid und Jodat zerstört.

Die Annahme der sekundären Bildung des Jodoforms findet eine direkte Bestätigung durch die Darstellung des Jodoforms mittels einer Lösung von Unterjodigsäure-Anhydrid ohne jede Spur von freiem Jod.

Allgemeine Bemerkung.

Die obenstehende Theorie von der sekundären Bildung des Jodoforms bestätigt schliesslich nur das, was die zwischen dem Chloroform, Bromoform und Jodoform bestehende Analogie

1) Beilstein, Bd. I, S. 190, III. Auflage.



voraussehen lässt, denn man nimmt allgemein an, dass die beiden ersten Substanzen durch Einwirkung von Hypochloriten, bezw. Hypobromiten entstehen.

Obgleich das Patent Schering[1]), welches die Versuche von Elbs und Herz veranlasste, sich mit der Darstellung der drei Substanzen durch Elektrolyse von Alkalichlorid-, Bromid-, bezw. Jodid-Lösungen mit Soda und Alkohol versetzt, befasste, hatten diese beiden Forscher einen vollständigen Misserfolg in Bezug auf die Darstellung der Chlor- und Bromderivate.

Unsere Versuche haben zu demselben negativen Resultate geführt, denn wir haben weder Chloroform, noch Bromoform durch Elektrolyse von carbonathaltigen Alkalichlorid-, bezw. Alkalibromidlösungen bei Gegenwart von Alkohol erhalten können. Es bilden sich besonders Aldehyd, Aethylacetat und andere Oxydationsprodukte.

Die Zersetzungsspannungen, welche wir oben gemessen haben, erlauben uns, diese Resultate zu deuten. Wir haben gesehen, dass bei der Elektrolyse von Alkalijodid und Soda das Jod bei 1,12 Volt und der Sauerstoff ungefähr bei 1,70 Volt entladen werden. Es folgt daraus, dass zwischen diesen beiden weit voneinander entfernten Spannungen viel Spielraum für eine Entladung der Jodionen ohne sofortige Oxydation vorhanden ist. Handelt es sich aber um Alkalichlorid-, bezw. Bromidlösungen, so findet gerade das Gegenteil statt. Hier wird der Sauerstoff an erster Stelle bei etwa 1,7 Volt entladen, während das Brom bei einer um nur wenig höheren Spannung, nämlich 1,75 Volt, das Chlor bei 2,1 Volt[2]) herausgeht.

1) D. R.-P. Nr. 29771.

2) Wohlwill, Ueber die Elektrolyse der Alkalichloride, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, S. 52.

Die Gegenwart von Alkohol drückt den Zersetzungspunkt der OH-Ionen noch herab, denn in unserer vorigen Abhandlung haben wir gesehen, dass der Alkohol eine starke Depolarisation der Sauerstoffelektrode bewirkt.

Bei der Elektrolyse von Chlorid und Bromid in alkalischer Lösung wird sich die Oxydation sowohl des Alkohols, als auch der $\bar{Cl}$- und $\bar{Br}$-Ionen im Moment ihrer Entladung mit grosser Gewalt vollziehen.

Man weiss übrigens, dass durch Einwirkung von Hypochlorit, bezw. Hypobromit auf Alkohol nur bei ungefähr 80° Chloroform, bezw. Bromoform entstehen, und dass bei dieser Temperatur die Umwandlung des Hypochlorits, bezw. Hypobromits in Chlorat, bezw. Bromat, äusserst schnell vor sich geht.

Wie man sieht, bleibt theoretisch keine Hoffnung, an die Stelle der gewöhnlichen, chemischen Darstellung von Chloroform und Bromoform analoge elektrolytische Prozesse zu setzen, durch welche man zu ebenso vorzüglichen Resultaten gelangen kann, wie sie die elektrolytische Darstellung des Jodoforms giebt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, aufs neue unseren aufrichtigsten Dank Herrn Professor Dr. Nernst aussprechen zu dürfen, welcher uns zu den Untersuchungen über die Synthese der organischen Substanzen anregte und uns im Laufe der Arbeit so freundlich unterstützt hat.

Ausserdem sagen wir Herrn Privatdozent Dr. Coehn und Herrn Dr. Dolezalek unseren besten Dank für die Bereitwilligkeit, mit der sie uns in mannigfachen Diskussionen unterstützt haben.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Elektrolyse ohne Elektroden. R. v. Heuser, Elektrochem. Zeitschr. 7, 51 bis 56 (1900). Verfasser will die Uebelstände, die bei der Anordnung von unlöslichen Elektroden vorhanden sind, wie Korrosion u. s. w., dadurch vermeiden, dass er die Flüssigkeit durch ein magnetisches Feld bewegt, wodurch Kreisströme in derselben erzeugt werden. Befindet sich zwischen den Polen eines Elektromagneten ein rechteckiges Thonrohr, welches durch eine poröse Scheidewand, parallel zu den Polflächen laufend, in zwei Hälften geteilt wird, und strömt der Elektrolyt in beiden Hälften in entgegengesetzter Richtung, so soll sich ein Kreisstrom bilden, dessen hypothetische Elektroden sich dort



befinden, wo zwischen zwei Querschnitten des Elektrolyten die grössten Potentialunterschiede sind. An diesen hypothetischen Elektroden sollen sich Hydroxyl- und Chlorionen im Falle des Chlornatriums abscheiden. Apparate werden beschrieben und der Nutzeffekt des einen zu 44,6 % sehr schön ausgerechnet. Zu Versuchen hat sich der Verfasser durch seine geniale Idee offenbar nicht verleiten lassen, denn dann wäre wohl die Arbeit unveröffentlicht geblieben.

H. D.

Das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze. F. W. Küster und A. Thiel. Zeitschr. anorg. Chem. **23**, 25 bis 27 (1900). Vorläufige Mitteilung über die Messung der Löslichkeit von gemischten Halogensilber-Niederschlägen mit Hilfe von Potentialmessungen. Die Besprechung sei bis zum Erscheinen der ausführlichen Arbeit verschoben.

H. D.

Ueber das Potential der Jodelektrode. F. W. Küster und F. Crotogino. Zeitschrift anorg. Chem. **23**, 87 bis 88. Vorläufige Mitteilung über Messung von für Jod umkehrbaren Elektroden bei verschiedenen Konzentrationen. Die Besprechung sei bis zum Erscheinen der ausführlichen Arbeit verschoben. H. D.

Ueber die Elektrolyse geschmolzener Salze. R. Lorenz. Zeitschr. anorg. Chem. **23**, 97 bis 110 (1900). Bei Polarisationsmessungen, die in geschmolzenen Elektrolyten angestellt wurden, variierten die erhaltenen Werte für die Polarisation, sowie auch die für die Temperaturkoëffizienten sehr mit der Anordnung der Elektroden. Bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen ergeben sich brauchbare Werte, nicht jedoch bei höheren Temperaturen. Es lag nahe, die Verringerung der Polarisation der Diffusion des Metalldampfes, welche bei höheren Temperaturen, wo die Dampfspannung der Metalle merklich wird, stark zunimmt, sowie des Anionogens zuzuschreiben. Mit dieser Depolarisation muss eine zu geringe Abscheidung gemäss dem Faradayschen Gesetz Hand in Hand gehen. Messungen der Stromausbeute bei Bleichlorid ergaben z. B. bei 2,6 Amp. und 35 mm Elektrodenabstand:

Temperatur	Ausbeute %
540	96,3
600	92,9
700	87,6
800	65,9
900	38,0
956	0,0

Bei der Siedetemperatur des Elektrolyten ist die Stromausbeute Null, die Schmelze verhält sich wie ein metallischer Leiter. Mit der Elektrodenentfernung nimmt die Depolarisation ab, ebenso mit der Stromdichte. Man kann die experimentell bestimmten Polarisationswerte dadurch korrigieren, dass man die Stromausbeute feststellt, die gleich dem Quotienten $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ sein muss (ε' gemessene Polarisation, ε richtiger Wert der Polarisation), woraus sich ε berechnen lässt. Berechnungen ergaben ziemlich übereinstimmende Werte von ε, aus verschiedenen Beobachtungen mit verschiedenen Apparaten. H. D.

APPARATE UND METHODEN FÜR WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN.

Elektromotorische Kraft des Clark- und Westonelementes. W. Marek. Annal. der Physik (4) **1**, 617—619 (1900). Verf. hat sich der Mühe unterzogen, nach den von der Reichsanstalt gegebenen Formeln für die E. M. K. dieser Elemente:

Clark-Element $E_t = 1,4328 - 11,9(t - 15)10^{-4} - 0,07(t - 15)^2 10^{-4}$,

Weston-Element $E_t = 1,0186 - 38,0(t - 20)10^{-6} - 0,65(t - 20)^2 10^{-6}$

die E. M. K. für alle Temperaturen zwischen 0 und 30° von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$° zu berechnen. Verfasser schreibt beim Weston-Element $t - 15$ statt $t - 20$, vermutlich ein Druckfehler. Wir geben hier für ganze Temperaturgrade die Werte wieder. Sie beziehen sich auf Elemente, welche nach der Vorschrift der Reichsanstalt hergestellt sind. (Diese Zeitschrift **5**, 178.) Von der Weston-Compagnie bezogene Weston-Elemente haben eine um 0,0005 höhere E. M. K.

t^0	Clark	Weston	t^0	Clark	Weston
0	1,4491	1,0191	16	1,4316	1,0187
1	1,4481	1,0191	17	1,4304	1,0187
2	1,4470	1,0191	18	1,4291	1,0187
3	1,4460	1,0191	19	1,4279	1,0186
4	1,4450	1,0190	20	1,4267	1,0186
5	1,4440	1,0190	21	1,4254	1,0186
6	1,4429	1,0190	22	1,4241	1,0185
7	1,4418	1,0190	23	1,4228	1,0185
8	1,4407	1,0190	24	1,4215	1,0184
9	1,4397	1,0189	25	1,4202	1,0184
10	1,4386	1,0189	26	1,4188	1,0183
11	1,4374	1,0189	27	1,4175	1,0183
12	1,4363	1,0189	28	1,4161	1,0183
13	1,4351	1,0188	29	1,4147	1,0182
14	1,4340	1,0188	30	1,4134	1,0182
15	1,4328	1,0188			

H. D.

Ueber die Möglichkeit, die Ergebnisse der Elektrolyse in Lösungen zu berechnen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten. J. G. Mac Gregor.



Elektrochemische Zeitschrift 7, 26—36, 57—67 (1900). Uebersetzung der Bd. 6, S. 349 referierten Arbeit, die aber dem Uebersetzer anscheinend unverstanden geblieben ist. H. D.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Prozess für elektrische Reduktion. E. F. Frost. Amer. U. S. Pat. 644510 vom 27. Februar 1900. Der Erfinder lässt die zu behandelnden festen Stoffe durch einen zwischen einem Kohlenstift und einem Elektrolyten erzeugten Lichtbogen passieren. Die Konstruktion des Ofens ist an Fig. 37 leicht zu erkennen. Der mit dem positiven Pol verbundene Kessel lässt sich unten zum Abfluss des Elektrolyten oder, wenn feste Rückstände vorhanden sind, zur Entfernung derselben bei *C* öffnen. *E* ist ein Flüssigkeitsstandrohr. Durch den Heber *F* mit Hahn *G* kann der Elektrolyt teilweise abgezogen werden. *J* ist ein regulierbares Ueberflussrohr, *X* ein Gasabzug. Der isoliert aufgeschraubte Deckel trägt ausser der negativen Kohlenelektrode *N* und der Gicht *P*, die verschlossen wird, wenn die Gase gewonnen werden sollen, einen Metalltrichter *T*, der wieder einen zweiten Trichter *U* enthält, aus säurefestem, nicht leitendem Material, der die negative Kohlenelektrode umgiebt. Der Betrieb ist folgender: Zwischen der Kohle und dem Elektrolyten *a* wird ein Lichtbogen erzeugt. Soll z. B. Acetylen dargestellt werden, so wird das Gemisch von Kohle und Kalk in den Trichter geworfen; im Lichtbogen bildet sich Calciumcarbid und wird, in die Flüssigkeit fallend, sofort in Kalk und Acetylen zersetzt, welch letzteres durch den Gasabzug *X* kontinuierlich der Beleuchtungsanlage oder dem Gasreservoir zugeführt werden kann. Soll das Carbid unzersetzt gewonnen werden, so wird unter den Elektrolyten *a* eine schwerere, das Carbid nicht zersetzende Flüssigkeit geschichtet, wie Schwefelkohlenstoff, schwere Paraffine, die schweren Oele des Kohlenteers oder Kohlenteer selbst, die es aufnimmt. Der Weg durch die Flüssigkeit *a* führt nur zu sehr geringen Verlusten, da das Carbid zuerst noch zu warm ist, um zersetzt zu werden. H. D.

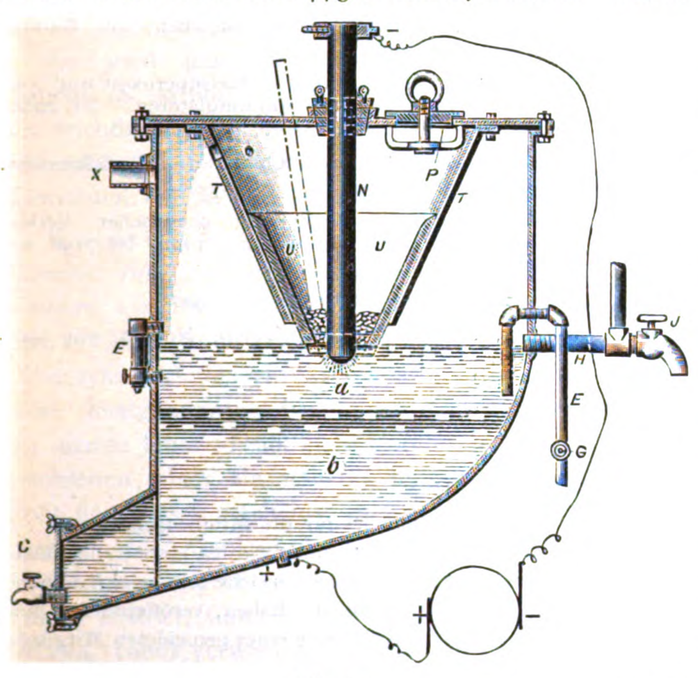


Fig. 37.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Patenterteilungen.

Erteilt am 11. Juni 1900:

Hargreaves, Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. Nr. 113055 vom 19. 1. 99. — Kl. 12.

Scharf, Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern. Nr. 113652 vom 1. 6. 98. — Kl. 21.

Macé, Ofen zur Herstellung von mangancarbidhaltigem Calciumcarbid. Nr. 112988 vom 7. 5. 99. — Kl. 40.

Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Verfahren zum Legieren von Metallen und Metall-Legierungen mit Magnesium. Nr. 112989 vom 24. 8. 99. — Kl. 40.

Döllner, Verfahren zur Darstellung von Metallen oder Legierungen. Nr. 113037 vom 10. 2. 97. — Kl. 40.

Am 18. Juni 1900:

Ricks, Sammlerelektrode mit aus nichtleitendem Stoff hergestelltem Masseträger. Nr. 113207 vom 10. 10. 99. — Kl. 21 b.

Diether und Merz, Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze. Nr. 113145 vom 2. 11. 98. — Kl. 40 a.



Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 19. Juni 1900:

Zimmermann und Prenner, Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 651916.

Hanscom und Hough, Akkumulatorelektrode. Nr. 651853.

Haas, Elektrolytischer Apparat. Nr. 651849.

Meech, Röstofen. Nr. 652193.

de Bechi, Verarbeitung von Erzen. Nr. 652072.

Am 26. Juni 1900:

Blumenberg, Elektrolyt für Elemente. Nr. 652309.

Hargreaves, Diaphragma und Elektrode. Nr. 652611.

Chainey, Erz-Röstofen. Nr. 652346.

Coleman, Akkumulator. Nr. 652385.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 20. Juni 1900 (7. 7. 00):

Efrém & Klaudy, Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Substanzen. Nr. 14339 von 1899.

Am 27. Juni 1900 (14. 7. 00):

Bilbie & Wanklyn, Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 8311 von 1899.

Offenbroich & Rockel, Element. Nr. 12730 von 1899.

Wollaston, Apparat zur Herstellung von Calcium- und Magnesiumcarbid. Nr. 15306 von 1899.

Coleman & Cruickshank, Verfahren zum Entfernen von Zinn von Weissblechabfällen. Nr. 15402 von 1899.

Goldstein, Akkumulatoren. Nr. 17410 von 1899.

Vogelsang, Elektrolytisches Bleichen von Garnen. Nr. 20214 von 1899.

Beckmann, Herstellung von Bleisuperoxyd und Verwendung desselben in Akkumulatoren. Nr. 22807 von 1899.

Roubertie, Alkali und Chlor aus Alkalichloriden. Nr. 23340 von 1899.

Sinding-Larsen, Herstellung chemischer Verbindungen mit Hilfe von Wechselstrom. Nr. 7198 von 1900.

Martin, Element. Nr. 8586 von 1900.

Koller, Elektrischer Schmelzofen. Nr. 8894 von 1900.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 759. Osaka, Yukicki, Dr. phil., Leipzig, Linnéstrasse 2/3.

„ 760. Ikeda, Kikunae, Assistent-Professor, Leipzig, Linnéstr. 2/3.

„ 761. Elektrochemische Industrie, Gesellschaft m. b. H., Dellbrück, Bez. Köln.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 16. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 703. Friedberger, Dr. O., Giessen, Südanlage 5; durch K. Elbs.

„ 704. Leuthaeuser, Dr. A., Giessen, Phys.-chem. Laboratorium; durch K. Elbs.

„ 705. Panchaud de Bottens, Adalbert, diplom. Apotheker, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums; durch R. Lorenz.

„ 706. Auerbach, Gustav, dipl. Chemiker, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums; durch R. Lorenz.

„ 707. Suelig, Robert, cand. phil., Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums; durch R. Lorenz.

„ 708. Labhardt, Dr. H., Städtische Chemieschule Mühlhausen i. E.; durch R. Lorenz.

Adressenänderungen.

Nr. 227. Kaufmann, jetzt: Direktor, i. F.: L. Kaufmann & Co., Aachen.

„ 701. Toepffer, jetzt: Finkenwalde bei Stettin.

„ 709. Thiel, jetzt: Breslau, Goethestr. 13, I.

Gestorben.

Nr. 576. Sehler.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 6. | 9. August 1900. | VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung.)

British Columbia.

Es wird genügen, auf die umstehende Tabelle (S. 70 und 71) hinzuweisen; sie enthält die wichtigeren der bergmännisch gewonnenen Mineralien nach Distrikten, Bezirken, Metallen, Gewichten und Werten übersichtlich geordnet.

Goldstaub, gröbere Goldkörner und Modelle von grösseren Goldklumpen sind besonders aus der Provinz British Columbia und dem nördlich davon gelegenen Yukondistrikte (Klondyke-Goldfelder) reichlich vertreten. Ueber diese letztgenannten Goldfelder sind während der letzten Jahre so zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, dass ein näheres Eingehen darauf wohl überflüssig erscheint; es sei nur auf einen Bericht des Geological Survey of Canada (Preliminary Report on the Klondyke Goldfields, Yukon District, Canada, von R. G. Mc. Connell, Ottawa, 1900) verwiesen, welcher auch auf der Ausstellung in Paris abgegeben wird.

Ontario.

Der Erzreichtum Ontarios ist zwar schon seit langer Zeit bekannt; Klima und Mangel an Verkehrsmitteln ermöglichten jedoch bis vor kurzem nur den Abbau der allergünstigsten Lagerstätten, welche reiche Kupfer- und Silbererze aufwiesen. Für den Sudbury-Distrikt ist ein Kupfer und Nickel führender Schwefelkies mit 1,75 bis 4 % *Cu* und 1,5 bis 4,5 % *Ni* charakteristisch; derselbe wird seit Jahren von der bekannten Canadian Copper Company nach dem sogen. Tops- and Bottoms-Schmelzprozesse verarbeitet. Diese Gesellschaft im Verein mit der Orford Copper Company hat durch ihre Ausstellung ein sehr interessantes Bild von der dortigen Arbeitsweise gegeben.

Bezüglich der sonstigen Mineralien sei auf die nachstehende Produktionstabelle des Jahres 1899 verwiesen:

	Mengen		Wert in Dollar
Kupfer	Pfund	5723324	1007877
Gold	Unzen	20340	420444
Eisenerz	Tonnen	25126	100806
Nickel	Pfund	5744000	2067840
Silber	Unzen	104069	62004
Graphit	Tonnen	1220	16179
Naturgas			387098
Petroleum	Fass	808570	1202020
Salz	Tonnen	57095	234520

Die Gesamtproduktion der Dominion Kanada an nutzbaren Mineralien betrug im Jahre 1899:

	Mengen		Wert in Doll.
Kupfer in Erzen	Pfd.	15078475	2655319
Gold, **Yukon-Distrikt**			15000000
„ übrige Distrikte			5049730
Eisenerz	Ton.	77158	248372
Blei in Erzen	Pfd.	21862436	977250
Nickel in Erzen	Pfd.	5744000	2067840
Platin	Unz.	55	835
Silber in Erzen	Unz.	3078837	1834371
Arsenik	Pfd.	114637	4872
Asbest und Asbestic	Ton.	25285	483299
Chromit	„	1980	23760
Kohle	„	4565993	9040058
Graphit	„	1220	16179
Gyps	„	244566	257329
Kalkstein, als Zuschlag	„	53202	45662
Glimmer			163000
Naturgas			387271
Petroleum	Fass	808570	1202020
Phosphate	Ton.	3000	18000
Pyrite	„	27687	110748
Salz	„	57095	234520
Seifenstein	„	450	1960

Westaustralien.

Ein hochinteressantes Bild des Mineralreichtumes von Westaustralien bietet die ungemein reichhaltige und nicht minder wertvolle mineralogische Ausstellung in der Abteilung Westaustralien der britischen Kolonieen. Herrn Arthur G. Holroyd, Mitglied der königlichen Ausstellungskommission für Westaustralien, verdankt der Berichterstatter mehrere beachtenswerte Veröffentlichungen zur Ergänzung der ausgestellten Gegenstände. Nach einem derselben, dem Illustrated Handbook of Western

Distrikt	Jahr	Tonnen	Waschgold		Berggold		Silber	
			Unzen	Wert	Unzen	Wert	Unzen	Wert
Cariboo			—	—	—	—	—	—
Barkerville Bezirk	1896	—	4145	82900	—	—	—	—
	1897	—	3250	65000	—	—	—	—
	1898	—	4725	91500	—	—	—	—
Lightning Creek Bezirk	1896	—	2650	53000	—	—	—	—
	1897	—	1250	25000	—	—	—	—
	1898	—	1850	37000	—	—	—	—
Quesnellemouth Bezirk	1896	—	2555	51100	—	—	—	—
	1897	—	1750	35000	—	—	—	—
	1898	—	1400	28000	—	—	—	—
Quesnelle Forks	1896	—	9853	197050	—	—	—	—
Keithley Ck. Bezirk	1897	—	10000	200000	—	—	—	—
	1898	—	10743	214860	—	—	—	—
Omineca (Land Record'g Bezirk)	1896	—	—	—	—	—	—	—
	1897	—	—	—	—	—	—	—
	1898	—	750	15000	—	—	—	—
Cassiar		—	—	—	—	—	—	—
Atlin Lake Bezirk	1896	—	—	—	—	—	—	—
	1897	—	—	—	—	—	—	—
	1898	—	3750	75000	—	—	—	—
All other Bezirk	1896	—	1050	21000	—	—	—	—
	1897	—	1853	37060	—	—	—	—
	1898	—	1615	32300	—	—	—	—
Kootenay, East		—	—	—	—	—	—	—
Fort Steele Bezirk	1896	—	1054	21076	—	—	73796	49443
	1897	2497	600	12000	—	—	116657	69760
	1898	1971	850	17000	—	—	69780	38623
Kootenay West		—	—	—	—	—	—	—
Ainsworth Bezirk	1896	—	—	—	—	—	374097	250665
	1897	5556	—	—	—	—	524578	313697
	1898	1738	—	—	—	—	167147	92515
Nelson Bezirk	1896	30160	275	5500	236	4720	631960	423413
	1897	50014	—	—	2076	41520	961124	574752
	1898	52762	—	—	3823	76459	692367	383225
Slocan Bezirk	1896	16560	—	—	152	3040	1954258	1309353
	1897	33567	—	—	193	3860	3641287	2177490
	1898	30691	—	—	60	1194	3068648	1698496
Trail Creek Bezirk	1896	38075	—	—	55275	1104500	89285	59830
	1897	68804	—	—	97024	1940480	110068	65821
	1898	111282	—	—	87343	1746861	170804	94539
Others (Trout Lake Revelstoke)	1896	58	231	4627	35	700	11917	7985
	1897	1781	300	6000	9	180	116657	69761
	1898	621	552	11040	346	6923	121510	67256
Lillooet	1896	—	1683	33665	—	—	—	—
	1897	755	1874	37480	118	2360	—	—
	1898	900	2130	42614	260	5200	—	—
Yale		—	—	—	—	—	—	—
Osoyoos, Kettle River, Grand Forks	1896	—	—	—	6561	131220	—	—
	1897	6098	440	8800	6674	133480	1174	702
	1898	14820	382	7632	17824	356480	—	—
Similkameen Bezirk	1896	—	450	—	—	—	—	—
	1897	—	1175	23500	—	—	—	—
	1898	—	378	7560	—	—	—	—
Yale Bezirk	1896	—	3255	65108	—	—	—	—
	1897	—	2934	58680	—	—	—	—
	1898	—	3042	60840	—	—	—	—
Other Districts	1897	290	250	5000	47	940	1426	853
	1898	1159	—	—	405	8100	2145	1187
	1896	—	27201	544026	62259	1244180	3135343	2100689
	1897	169362	25676	513520	106141	2122820	5472971	3272836
	1898	215944	32167	643346	110061	2201217	4292401	2375841



Kupfer		Blei		Im ganzen in den Bezirken			Im ganzen in den Distrikten		
Pfund	Wert	Pfund	Wert	1896	1897	1898	1896	1897	1898
—	—	—	—	—	—	—	384050	325000	389360
—	—	—	—	82900	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	65000	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	94500	—	—	—
—	—	—	—	53000	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	25000	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	37000	—	—	—
—	—	—	—	51100	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	35000	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	28000	—	—	—
—	—	—	—	197050	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	200000	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	214860	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	15000	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	21000	37020	107300
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	75000	—	—	—
—	—	—	—	21000	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	37060	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	32300	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	154427	163796	133368
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	2808411	83908	154427	—	—	—	—	—
—	—	2291451	82036	—	163796	—	—	—	—
—	—	2286603	77745	—	—	133368	4002735	6765703	6042975
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	3186592	94961	345626	—	—	—	—	—
—	—	3543237	126848	—	440545	—	—	—	—
203	24	1978297	67262	—	—	159802	—	—	—
2237921	111896	—	—	545529	—	—	—	—	—
3453644	172682	7291	261	—	789215	—	—	—	—
1955083	235196	—	—	—	—	694880	—	—	—
—	—	18175074	541618	1854011	—	—	—	—	—
—	—	30707705	1099336	—	2280686	—	—	—	—
—	—	27063595	920162	—	—	2619852	—	—	—
1580635	79030	—	—	1243360	—	—	—	—	—
1819586	90979	—	—	—	2097280	—	—	—	—
5232011	629411	—	—	—	—	2470811	—	—	—
—	—	29900	897	14209	—	—	—	—	—
—	—	2291451	82036	—	157977	—	—	—	—
—	—	365064	12412	—	—	—	33365	39840	47814
—	—	—	—	33665	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	39840	47814	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	131220	—	—	206078	226762	432512
—	—	—	—	—	142982	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	364112	—	—	—
—	—	—	—	9000	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	25100	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	7560	—	—	—
—	—	—	—	65108	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	58680	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	60840	—	—	—
51950	2597	—	—	—	9390	—	—	9390	19437
84381	10150	—	—	—	—	19437	—	—	—
3818556	190926	24199977	721384	—	—	—	4801955	—	—
5325180	266258	38841135	1390517	—	—	—	—	7717551	—
7271678	874781	31693559	1077581	—	—	7322766	—	—	7322766

Australia (Perth, W. A. 1900) haben die Goldfelder von Westaustralien bisher 4127374 Unzen Gold im Werte von rund 313680000 Mark exportiert. Die Goldfelder erstrecken sich von der Südküste bis zu dem Lande, welches zwischen Spit Point und Cape Lambert an der Westküste liegt, also über eine Länge von über 14 Breitengrade, die Breite dieses Striches kommt stellenweise bis auf 20 englische Meilen. Das Goldvorkommen beschränkt sich hier auf Gebirge mit schieferigen Gesteinen und deren nächste Umgebung.

Das nördlichste der Goldfelder ist dasjenige von Kimberley, welches im Jahre 1882 durch den Geologen Hardmann entdeckt wurde. Es umfasst 47600 Quadratmeilen, ist im Norden begrenzt durch den 16. Grad südlicher Breite, im Süden durch die Südgrenze des Distriktes Kimberley (19° 30'), im Westen durch den 126. Meridian östlicher Länge und im Osten durch die Ostgrenze der Kolonie (129°). Das auf den Goldfeldern zu Tage tretende Gestein besteht aus krystallinischen Schiefern, Cambrian, Devonian und kohleführenden Gesteinen, durchsetzt mit Eruptivgesteinen. Allein die kohleführenden Gesteine dieses Distriktes erstrecken sich über eine Fläche von 2000 Quadratmeilen und erreichen bei fast horizontaler Lage eine Dicke bis zu 2500 Fuss.

Die devonischen Gesteine erstrecken sich über die Grenzfläche von Kimberley, sie liegen unmittelbar auf dem Urgebirge und sind bedeckt mit basaltischen Lavas, auf welchen sich wieder Becken mit kohleführenden Fossilien lagern. Die Dicke der devonischen Schichten kommt bis zu 1000 Fuss und weist auch Versteinerungen auf.

Die cambrianischen Gesteine bestehen aus Kalksteinen, Sandsteinen, Quarziten, Thon, Thonschiefer u. s. w. und weisen an Versteinerungen Salterella Hardmani und Olenellus Forresti auf. Speziell diese Formation ist von besonderer Wichtigkeit, da sie die hauptsächlichste Goldablagerung einschliesst.

Die krystallinischen Schiefer und verwandte Gesteine treten ebenfalls in grosser Ausdehnung auf; sie bestehen aus Glimmer- und Talkschiefer, Gneis und Granit. Dieser Gesteinsgürtel hat eine Breite von 10 bis 30 Meilen, bei einer Länge von wenigstens 120 Meilen.

Der Bergbau auf dem Kimberleyfelde konzentriert sich hauptsächlich auf sechs Punkte: Panton, Halls Creek, Brockmans Ruby Creek, Mary River und Mount Dockrell. Diese Goldfelder haben bis jetzt annähernd 25000 Unzen geliefert, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1886							302	0	0
1887							4873	0	0
1888							3493	0	0
1889							2464	0	0
1890							4474	0	0
1891	13199	10	0	12733	19	23	2699	12	8
1892							1088	16	22
1893							1621	13	23
1894							588	12	17
1895							876	13	16
1896							891	17	6
1897	383	10	0	229	6	0	554	1	12
1898	175	0	0	440	3	10	287	17	17
1899	694	0	0	917	3	0	814	7	0
Im ganzen	14452	0	0	14320	12	9	25029	13	7

Die Differenz in der dritten und vierten Spalte der eben erwähnten Tabelle erklärt sich dadurch, dass die letztere Spalte auch die Goldmengen enthält, welche neben der Erzverarbeitung direkt gefunden und aussortiert sind.

Das Goldfeld von Pilbarra umfasst eine Fläche von 35100 Quadratmeilen; es ist begrenzt durch eine Linie, welche von der Küste östlich von Condon Creek durch den Gipfel des Polingerena bis zu einem Punkte nördlich vom Berge Macpherson, dann nach Süden über den Gipfel dieses Berges bis zu einem Punkte östlich vom Berge Marsh an den oberen Fortescue-Fluss, dann westlich über den Gipfel des Berges Marsh nach dem rechten Ufer des Fortescue-Flusses und an diesem entlang abwärts nach der Vermessungsstation V 23, von dort in nördlicher Richtung durch die Vermessungsstation V 32 bis zum rechten Ufer des Cocreaca, Nebenflusses vom Yule-Flusse, geht, von hier abwärts bis zum Yule-Flusse und an diesem bis zur Meeresküste und von hier zurück nach dem Ausgangspunkte.

Eine gründliche geologische Untersuchung dieses Distriktes hat bis jetzt noch nicht stattgefunden. Durch einen flüchtigen Besuch des Regierungsgeologen ist lediglich ermittelt, dass ein grosser Teil dieses Goldfeldes aus Granit und anderem krystallinischen Gestein besteht,

welches von Diorit, Schiefer, Sandstein, Kalkstein, Quarzit und verschiedenem Konglomerat durchsetzt ist. Auf diesem krystallinischen Gesteine liegen Geröllschichten in fast horizontaler Lage, deren genaue Natur noch nicht festgestellt worden ist. Die Hauptgoldgruben dieses Bezirkes sind Bamboo Creek, Talga Talga, Nullagine, Marble Bar, Shaw und Tambourah. Die Konglomerate, welche Quarz, Magnetit, Schiefer, Kaolin und in Krusten auch Pyrite enthalten, sind verhältnismässig arm an Gold (per Tonne 1 bis 2 oz). Reicher ist ein mit Quarz und anderen Fragmenten durchsetzter Thon, welcher 5 oz 4 dwt grobes und 10 dwt Feingold ergab. Die Verarbeitung dieses Goldes geschieht durch Amalgamation. An Gold lieferte dieses Feld folgende Mengen:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1889							11170	0	0
1890							16055	6	6
1891							11875	0	0
1892				22582	11	0	12892	16	0
1893							11698	10	0
1894							16254	10	0
1895							19522	8	0
1896	4270	0	0	5888	0	0	11810	2	4
1897	5138	14	0	6825	5	7	11955	17	9
1898	6719	15	0	14413	15	23	11962	11	5
1899	7587	11	0	19316	19	13	19996	8	1
Im ganzen	23716	0	0	69026	11	19	154893	9	1

Das Goldfeld von West-Pilbarra hat eine Fläche von 10500 Quadratmeilen und ist begrenzt durch eine Linie, welche von der Seeküste am Rande des Fortescue-Flusses ausgeht und am rechten Ufer desselben bis zur Vermessungsstation V 23, von dort in nördlicher Richtung durch Vermessungsstation V 32, am rechten Ufer des Nebenflusses Cocreaca des Yule-Flusses, über das rechte Ufer in Cocreaca Creek und des Yule-Flusses abwärts bis zur Meeresküste und von dort nach Westen bis zum Ausgangspunkte verläuft. Auch über die geologischen Verhältnisse dieses Feldes liegen noch wenige Untersuchungen vor, doch wird an verschiedenen Stellen (Mallina und Toweranna) nach Gold gegraben. An dem ersten Punkte soll das Gold in Gemeinschaft mit Antimonglanz vorkommen. An dem zweiten Punkte steht ein Gebirge von Schiefern, Porphyr und Diorit mit blauem Quarz auf, welch letzterer auch Blei- und Eisenerze enthält. Dieses Goldfeld lieferte bisher folgende Mengen:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1889									
1890									
1891									
1892									
1893	160	0	0	337	18	0			
1894									
1895									
1896									
1897	608	17	0	860	1	10			
1898	202	6	0	326	14	0	2028	5	10
1899	879	17	0	1934	16	1	1955	10	2
Im ganzen	1851	0	0	3459	9	11	3983	15	12

Die Goldfelder von Ashburton umfassen eine Fläche von 6992 Quadratmeilen; sie erstrecken sich von dem Gipfel des Berges Elisabeth nach Nordosten bis auf den Gipfel des Berges Edith, von dort nach Ostsüdosten bis zum Gipfel des Berges De Courcey, südöstlich nach dem Berge Wall, ostsüdöstlich zur Vermessungsstation V 10, südsüdöstlich bis zum Berge Bresnahan, südsüdwestlich 37 Meilen in der Richtung der Station K 20, westnordwestlich bis zum Gipfel des Berges Palgrave, dann nordwestlich bis zum Gipfel des Berges Florry und nordöstlich bis zum Ausgangspunkte. Auch für dieses Gebiet fehlen bis jetzt noch eingehende geologische Untersuchungen. Ueber das Vorkommen von Alluvialgold in diesem Distrikte wurde zuerst im Jahre 1890 berichtet. Es wurde in Schichten von Thonschiefern mit darauf gebettetem Kalkstein gefunden. Das Feld lieferte bis jetzt die folgenden Goldmengen:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1891							838	14	10
1892							0	14	0
1893							467	14	22
1894							285	5	10
1895							540	15	4
1896							669	3	9
1897				302	19	0	1038	3	13
1898				500	0	0	449	17	12
1899				1659	2	0	239	10	3
Im ganzen				2426	13	12	4529	18	11

Die Goldfelder von Gascoyne umfassen eine Fläche von 5061 Quadratmeilen; sie sind begrenzt durch eine Linie, welche vom Gipfel des Berges Palgrave nach einem 37 Meilen vom Berge Bresnahan gelegenen Punkte, von da

südsüdwestlich nach der Messstation K 20, südwestlich nach dem Gipfel des Berges Gascoyne, nordnordwestlich zum Gipfel des Berges Agamemnon und von dort nördlich zum Ausgangspunkte geht. Eine geologische Untersuchung hat auch hier noch nicht stattgefunden. Grabungen sind hauptsächlich in der Gegend von Bangemall ausgeführt worden. Die Ausbeute dieses Feldes ist verhältnismässig klein.

Jahr	Zerkleinertes Erz tons	cwt.	qrs.	Goldausbeute daraus oz.	dwt.	grs.	Exportiertes Gold		
1897	1	7	0	13	11	0			
1898				13	10	0			
1899	235	7	0	333	13	10	333	1	8
Im ganzen	236	14	0	360	16	10	333	1	8

Das Peak Hill-Goldfeld umfasst etwa 12194 Quadratmeilen und ist begrenzt durch eine in einer Ecke der Nordgrenze des Murchisonfeldes beginnende Linie, welche vom Gipfel des Berges Hale zum Gipfel des Berges Russel in ostsüdöstlicher Richtung, von dort in südlicher Richtung bis zur Nordostecke der Ostgrenze des Murchisonfeldes, nördlich nach der Station L 15 zum Wonyuegunna-Hügel, in nordwestlicher Richtung nach dem Gipfel des Berges Bresnahan, in südwestlicher Richtung nach der Station K 20, südwestlich nach dem Gipfel des Berges Gascoyne und endlich südöstlich nach dem Ausgangspunkte zurück verläuft. Die Goldgrabungen beschränken sich hauptsächlich auf den Peak Hill und die sogenannten Horseshoe Diggings. Das Feld wurde im Jahre 1892 entdeckt; es besitzt ein welliges Terrain, welches durch die Flüsse Murchison und Gascoyne entwässert wird. Das Gebirge besteht aus Quarziten, Glimmerschiefern und eisenhaltigen Schiefern, ohne bemerkenswerte Durchbrechungen von anderen Gesteinsarten, abgesehen vom Peak Hill selbst. Die Quarzit- und Schieferschichten stehen fast vertikal. Auf den Gesteinen selbst liegen Schichten wechselnder Dicke von losem Kies und Lehm. In dem Kiese sowohl wie in dem darunter liegenden Lehme findet sich das Gold in Körnern und Blättern.

Die bisherige Gesamtausbeute dieses Feldes ist in nachstehender Tabelle angegeben.

Das Murchison-Goldfeld, mit einer Fläche von 21000 Quadratmeilen, wird begrenzt durch

Jahr	Zerkleinertes Erz tons	cwt.	qrs.	Goldausbeute daraus oz.	dwt.	grs.	Exportiertes Gold		
1894	33	10	0	898	14	20			
1895	197	16	0	5749	14	7			
1896	1712	2	0	4422	0	0			
1897	2992	6	0	10174	19	3	5110	0	0
1898	4018	1	0	14969	6	12	13736	17	1
1899	10922	0	0	31953	13	0	15721	6	17
Im ganzen	19875	15	3	68968	11	18	34568	3	18

eine Linie, welche vom Gipfel des Berges Murchison nordöstlich nach dem Gipfel des Berges Hale, dann ostsüdöstlich nach dem Gipfel des Berges Russel, dann südwestlich nach der Nordwestecke des Yilgarnfeldes, dann westnordwestlich nach dem Gipfel des Wyemandoo-Hügels, ferner bis zur Messstation K 6, von dort nordwestlich nach dem Gipfel des Berges Farmer, dann zum Gipfel des Berges Luke und zurück zum Ausgangspunkte verläuft. Die geologischen Verhältnisse dieses Feldes sind eingehender untersucht worden. Die oberste Schicht, in der Nähe der jetzigen und alten Wasserläufe, besteht aus dem Alluvium der folgenden Gesteinsschichten, als welche Wüstensand, Sandsteingeröll, Thon und Gips genannt werden. Diesen folgen dann Schiefer, Quarzite, Sandsteine und eisenhaltige Kalksteine. Als vulkanische Gesteine endlich sind vorwiegend Granit und Diorit ermittelt worden. Das Gold findet sich in besonders grossen Mengen in den Grenzlinien verschiedener dieser Schichten. Das Muttergestein hat man noch nicht bestimmt.

Bisher lieferte das Murchison-Feld die folgende Goldmenge:

Jahr	Zerkleinertes Erz tons	cwt.	qrs.	Goldausbeute daraus oz.	dwt.	grs.	Exportiertes Gold		
1891							2064	8	16
1892							24356	9	12
1893							21210	8	22
1894	110805 (1891–1896)	0	0	140432 (1891–1896)	5	15	52946	6	11
1895							65477	5	3
1896							71282	13	17
1897	72003	16	0	62316	3	21	82891	17	1
1898	92255	16	0	79256	7	20	93667	3	6
1899	66986	17	2	81086	5	13	68842	7	17
Im ganzen	342051	9	2	363091	2	21	482739	0	9

Das Goldfeld Ost-Murchison hat eine Fläche von 28242 Quadratmeilen; es ist begrenzt durch eine Linie, welche an der südlichsten Ecke des Murchison-Feldes beginnt, von dort nach einem

Punkte verläuft, welcher 15 Meilen östlich und 44 Meilen nördlich vom Gipfel des Berges Ida liegt, dann $4^1/_2$ Meile in nördlicher Richtung, $74^1/_2$ Meile in östlicher Richtung und $35^1/_2$ Meile in nördlicher Richtung bis zu einem bei Brickeys Soak gelegenen Punkte, von dort weiter nach Norden bis zum 26. Breitengrade, dann westlich bis zu einem nördlich vom Berge Russel gelegenen Punkte, dann südlich bis zum Gipfel des Berges Russel und südsüdöstlich bis zum Ausgangspunkte verläuft. In diesem Gebiete sind noch wenige geologische Untersuchungen vorgenommen worden, doch scheinen die Gebirge aus Granit, Gneis, massivem und geschichtetem Diorit zu bestehen, welche zum Teil mit Wüstensand, zum Teil mit den eigenen Gesteinstrümmern bedeckt sind. Die Hauptfundorte sind: Lawlers, Lake Darlot, Mount Sir Samuel und Lake Way. Das Gold scheint sich in den Grenzschichten zwischen dem gneisischen Granit und Dioritschiefern zu finden. Die bisherige Ausbeute war folgende:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1896	1467	0	0	2576	0	0			
1897	11763	0	0	20995	1	7	9453	16	6
1898	31947	19	3	37080	6	10	39563	7	0
1899	42166	15	0	45038	18	5	37811	11	19
Im ganzen	87344	14	3	105690	5	22	86828	15	1

Das Mount Margaret-Goldfeld mit einer Fläche von 42154 Quadratmeilen wird begrenzt durch eine Linie, beginnend an einem Punkte 15 Meilen östlich und 13 Meilen nördlich vom Gipfel des Berges Ida und dann weiter verlaufend nördlich $25^1/_2$ Meile, östlich $74^1/_4$ Meile, dann nördlich bis zum 26. Breitengrade, dann östlich bis zum 125. Meridian und an diesem Meridiane entlang südlich bis Brickeys Soak, von hier aus westlich bis zum Ausgangspunkte. Geologische Untersuchungen haben hier fast gar nicht stattgefunden, doch scheinen die Hauptgesteinsarten aus Granit, granitischem Gneis, Schiefern und Quarziten zu bestehen und von verschiedenen vulkanischen Steinen durchsetzt zu sein. Die Schichten stehen meist vertikal oder unter verhältnismässig steilen Winkeln. Die Goldausbeute war bisher die folgende:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1895 } 1896 }	231	0	0	4992	2	2			
1897	13198	14	3	22592	1	19	8685	14	14
1898	37506	13	2	49717	15	9	43266	13	20
1899	75713	17	0	80123	12	0	64905	10	12
Im ganzen	126650	5	1	127425	11	6	116857	18	22

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

APPARATE UND METHODEN FÜR WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN.

Eine neue elektrolytische Vorrichtung zum Gleichrichten von Wechselströmen. W. L. Hildburgh, Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 300 bis 304 (1900). Mit Ausnahme der von Pupin beschriebenen (diese Zeitschrift **6**, S. 349) sind die diesem Zwecke dienenden Vorrichtungen auf grosse elektromotorische Kräfte berechnet. Für kleine Spannungen schlägt Verfasser folgendes vor. Eine Zelle

$$Cu \mid H_2SO_4 \mid Pt$$

wird der Phase eines Wechselstromes von geringer Spannung, bei welcher das Kupfer Anode ist, keine Polarisationsspannung entgegensetzen, weil Kupfer aufgelöst wird, wohl aber der Phase entgegengesetzter Richtung, wenn Platin Anode ist, Kupfer Kathode, weil sich ersteres mit Sauerstoff, letzteres mit Wasserstoff belädt. Es wird also bei Spannungen von unter 1,08 Volt nur intermittierender Strom in einer Richtung fliessen können. Schaltet man mehrere Zellen hintereinander, so können auch Wechselströme grösserer Spannung gleich gerichtet werden. Weil durch die Auflösung des Kupfers allmählich Kupfersulfat in die Nähe der Platinelektrode gelangen wird, ist diese Zelle von beschränkter Lebensdauer. In dieser Hinsicht bewährt sich besser eine Zelle mit Schwefelsäure, in der die Kupferelektrode durch eine platinierte, in Wasserstoffatmosphäre befindliche Platinelektrode ersetzt wird. In einem Glasgefäss (Fig. 38) befindet sich die für Sauerstoff und Wasserstoff polarisierbare Elektrode Pt_1, eine in eine Glasröhre, mit Quecksilber für die Stromzuführung gefüllt, eingeschmolzene Platin-

spitze. Die für Sauerstoff unpolarisierbare Elektrode Pt_2 befindet sich halb in der Wasserstoffatmosphäre H_2, halb in der Flüssigkeit. Ref. glaubt, dass die Elektrode Pt_2 auch bald wegen des in der Flüssigkeit gelösten Wasserstoffs nicht mehr exakt polarisierbar bleibt. Vielleicht würde man die Gleichrichtung exakter erreichen, wenn man statt des Bleches Pt_2 ein platiniertes Platindrahtnetz benutzt, welches mit Hilfe einer zweiten, dahinter stehenden Elektrode und einer Gleichstrom-E. M. K. von etwa 1 Volt dauernd kathodisch polarisiert wird. H. D.

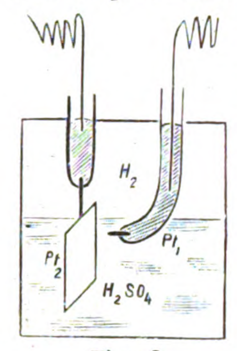


Fig. 38.

Eine Methode zur Bestimmung elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrominstrumenten. J. Livingston, R. Morgan und W. L. Hildburgh. Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 304—307 (1900). Der im vorigen Referat beschriebene Gleichrichter von Wechselströmen nach Hildburgh wird für die Methode benutzt. Die schematische Fig. 39 zeigt die Versuchsanordnung. Der Wechselstrom kommt vom Induktorium J und geht durch die zu messende Widerstandszelle W oder durch den variablen Widerstand R_1, je nach der Stellung des Schlüssels S, zu dem Widerstand R_2 und von da zum Induktorium zurück. Von den Klemmen von R_2 zweigt sich ein Stromkreis ab, der den Gleichrichter H und ein empfindliches Ampèremeter V enthält. R_1 wird so reguliert, dass der Ausschlag von V sich nicht ändert, ob der Wechselstrom durch R_1 oder W geht; es ist dann $R_1 = W$. Empfindlicher wird die Methode, wenn man als Strommesser ein Instrument mit zwei entgegengesetzten Windungen benutzt, von denen jede einen Gleichrichter so vorgeschaltet hat, dass die eine Phase durch die eine Windung, die andere durch die andere Windung gehen kann, wie Fig. 40 zeigt. V_2 ist das Instrument, H_1 und H_2 sind die beiden Gleichrichter. Die Wirkungen der beiden Windungen auf die Nadel addieren sich, während bei gewöhnlichen Instrumenten nur die eine Phase wirksam ist. H. D.

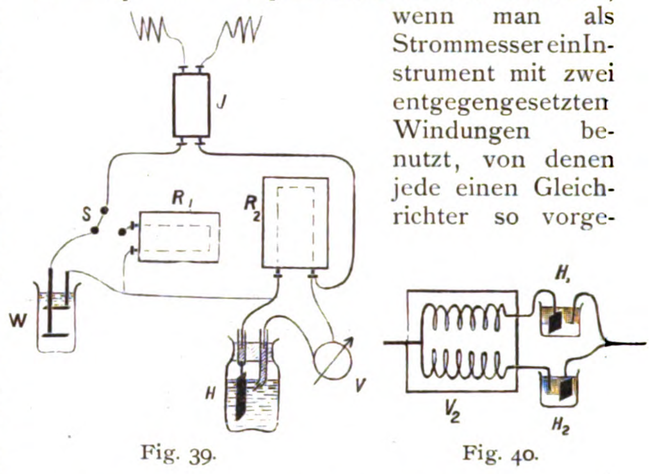


Fig. 39. Fig. 40.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Berlin. Der Neubau des chemischen Institutes wurde am 13. Juli seiner Bestimmung übergeben. Die Hörsäle (der grössere hat 500, zwei andere 100 und 34 Sitzplätze) werden elektrisch beleuchtet, das Laboratorium mit Gasglühlicht. Das neue Gebäude kostet 1650000 Mk. und hat 10000 qm Fläche. Nachahmenswert ist eine Dampfleitung für Arbeitsleistung, die durch das ganze Gebäude führt. Zehn grössere Elektromotoren sind für die grösseren Maschinen und Apparate aufgestellt, kleinere können überall angeschlossen werden. — H. Thoms (Chem.) wurde zum a. o. Professor, Privatdozent Harries (organ. Chemie) zum Tit.-Professor ernannt.

Breslau. W. Herz habilitierte sich für Chemie, E. Bose für Physik.

Leipzig. O. Knoblauch (Physik) wurde zum a. o. Professor ernannt. — Prof. L. Boltzmann, Wien (Physik), hat den Ruf nach Leipzig angenommen.

München. a. o. Professor L. Zehnder (Physik) habilitierte sich in der philosophischen Fakultät.

Stuttgart. Privatdozent K. Heinke, München (Elektr.), wurde als Professor berufen.

Tübingen. Privatdozent W. Küster (Chem.) wurde zum a. o. Professor ernannt.

Würzburg. a. o. Professor L. Medicus (ang. Chemie) wurde zum o. Professor ernannt.

Wien. Privatdozent F. Ulzer (anal. Chem.) wurde zum Professor am technologischen Gewerbemuseum ernannt.

Genf. Ch. Soret (experim. Phys.) trat in den Ruhestand.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 7. 16. August 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung.)

Das Yalgoo-Goldfeld umfasst 18921 Quadratmeilen. Die Grenzlinie verläuft vom Gipfel des Berges Murchison westsüdwestlich nach dem Gipfel des Tallering Peak, von dort südöstlich nach dem Gipfel des Mugga Mugga-Hügels, dann bis zum Gipfel des Berges Gibson, von da östlich nach der Messstation K 83 am westlichen Ufer des Moore-Seees, von hier östlich bis zur Westgrenze des Coolgardie-Goldfeldes, dann entlang dieser Grenze bis zu deren Nordwestecke, von hier nordwestlich bis zum Gipfel des Wyemandoo-Hügels, ferner bis zur Messstation K 6 auf dem Goonahmondey-Gipfel, von hier nordwestlich bis zum Berge Farmer, dann zum Berge Luke und zurück zum Ausgangspunkte. Gold wurde hier zuerst im Jahre 1890 in einem blauen glasigen Quarze entdeckt, welcher durch Kupfer gefärbt ist. Die übrigen hier vorkommenden Felsarten bestanden aus Quarzit und Glimmerschiefer. Die Goldausbeute dieses Feldes betrug bis jetzt:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1895 1896	2488	0	0	7227	0	0			
1897	3666	19	1	3455	15	21	2034	4	13
1898	4424	10	0	3298	18	21	3756	7	16
1899	17933	10	1	12135	18	20	5689	10	15
Im ganzen	28512	19	2	26117	13	14	11480	2	22

Das Nord Coolgardie-Goldfeld, 30609 Quadratmeilen gross, hat eine Grenzlinie, welche an der südlichsten Ecke des Murchison-Goldfeldes beginnt und von dort aus zunächst nach Süden bis zur Südostecke des Yalgoo-Goldfeldes verläuft, von dort ostsüdöstlich zu einem Punkte bei Wangine Soak, dann östlich nach der Messstation NB 1, dann bis zur Messstation R 2, dann östlich bis zum 135. Grade östlicher Länge, dann an diesem Meridiane entlang bis zu dem schon mehrfach erwähnten Punkte bei Brickeys Soak, dann westlich 76¼ Meile, dann 31 Meilen nördlich bis zur Südgrenze des Ost-Murchison-Feldes und von hier aus zurück zum Ausgangspunkte.

Dieses ursprünglich zu Coolgardie gehörige Feld ist aus Verwaltungsrücksichten von demselben abgeteilt. Die eigentliche Gebirgsmasse besteht aus Granit, Gneis, Hornblende, Glimmer, Serizit und schieferigem Serpentin, mit Einschlüssen von Amphiboniten, eisenhaltigen Quarzen und Dioriten. Alle diese Felsmassen sind einer beträchtlichen Verwitterung ausgesetzt gewesen, deren Produkte sich bis zu Tiefen von 100 Fuss auf dieselben abgelagert haben. Das Gold tritt hier in Gemeinschaft mit Schwefelkies, Kupferkies, Arsenikalkies, Bleiglanz und Zinkblende auf; freies Gold kommt in den Gesteinen nur vor, so weit die Oxydationszone reicht. Weitere geologische Prüfungen dieses Distriktes sind nicht gemacht worden. Die Ausbeute dieser Felder beträgt:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1896	13414	10	0	26577	15	10	17160	10	4
1897	33691	15	0	61747	18	3	74556	2	12
1898	42032	15	3	72878	17	12	70625	6	4
1899	90376	5	0	117138	5	4	60909	7	16
Im ganzen	182515	5	3	278342	16	5	223251	6	12

Das Yilgarn-Goldfeld, 15593 Quadratmeilen gross, hat eine Grenzlinie, welche von einem mit H 26 bezeichneten Steinhaufen auf dem Koorarawalye-Granitfelsen ihren Ausgangspunkt nimmt, um zunächst westlich, dann nördlich bis zur Südostecke des Yalgoo-Goldfeldes zu verlaufen, von hier ostsüdöstlich und dann südlich zu dem Ausgangspunkte. Das Gold tritt hier frei in Quarz auf, ist aber auch in nicht unbedeutenden Mengen in Pyriten vorhanden. Die Gesamtmenge des bis jetzt gelieferten Goldes war folgende:

Jahr	Zerkleinertes Erz tons	cwt.	qrs.	Goldausbeute daraus oz.	dwt.	grs.	Exportiertes Gold		
1889							1858	10	0
1890							2277	0	0
1891							12833	5	23
1892							21209	9	18
1893	174925	0	0	94194	11	21	75744	10	23
1894							31498	7	17
1895							19747	15	2
1896							16565	5	0
1897	35988	0	0	17072	16	12	17994	9	13
1898	27807	7	0	11769	8	1	11696	3	13
1899	33403	3	2	16371	15	13	7734	6	21
Im ganzen	272123	10	2	139408	11	23	219159	4	10

Das Coolgardie-Goldfeld, 11947 Quadratmeilen gross, beginnt mit einer Grenzlinie an der Nordostecke des Yilgarn-Goldfeldes, erstreckt sich dann ungefähr 118 Meilen südlich, von hier aus 133 Meilen östlich bis auf einen Granitfelsen an der Chaussee zwischen Dundas und Lake Lefroy; von hier aus ungefähr 48 Meilen nördlich, dann 35 Meilen westlich, dann entlang den Grenzen einer grösseren Anzahl Konzessionen, welche bereits vermessen und in die Karten eingetragen sind, zurück bis zum Ausgangspunkte. Das ursprüngliche Coolgardie-Feld ist aus Verwaltungsrücksichten verschiedentlich geteilt worden. Das Urgestein besteht aus einer vom Westen her eingedrungenen Granitmasse, auf welche ein Gürtel von Hornblende und Talkschiefern folgt. Das Ganze ist durchsetzt mit basischen und sauren Gesteinsmassen. Auch im Südwesten lagert eine in ihrer Zusammensetzung etwas andere Granitmasse. Den Granit hat man mit Diamantbohrern bis zu einer Tiefe von 3000 Fuss durchsetzt. Die vorhin erwähnten sauren Einlagerungen haben selten eine grössere Dicke wie 12 Fuss, sie gehen stellenweise ganz in Quarz über. Durchweg sind diese Quarzadern in dem Coolgardie-Distrikte nicht goldhaltig. Das geologische Alter des Alluviums ist nicht genau ermittelt, da es bis auf zwei Ausnahmen frei von Fossilien ist. Das Gold findet sich sowohl in den alluvialen Ablagerungen, wie auch in einzelnen, das Urgestein durchsetzenden Adern.

Die Gesamtausbeute dieses Feldes ist in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Das Broad Arrow-Goldfeld, 590 Quadratmeilen breit, ist begrenzt durch eine von Station R 3 ausgehende Linie, welche dann in

Jahr	Zerkleinertes Erz tons	cwt.	qrs.	Goldausbeute daraus oz.	dwt.	grs.	Exportiertes Gold		
1894							105329	16	11
1895	31419	13	0	66691	14	23	125105	18	18
1896							69135	3	16
1897	56183	19	1	72281	9	22	104306	7	9
1898	107622	7	3	99672	16	18	127227	1	8
1899	154679	2	3	126144	6	9	113558	16	20
Im ganzen	349905	2	3	364790	8	0	644663	4	10

östlicher Richtung bis zu der nördlichsten Ecke des Ost-Coolgardie-Feldes, von hier südlich bis zu einem Grenzstein an der Ostgrenze des Coolgardie-Feldes, dann nördlich bis zum Ausgangspunkte verläuft. Der geologische Charakter ist ähnlich demjenigen des Coolgardie-Distriktes. Die Goldausbeute betrug:

Jahr	Zerkleinertes Erz tons	cwt.	qrs.	Goldausbeute daraus oz.	dwt.	grs.	Exportiertes Gold		
1896	1536	4	0	9129	5	0	a		
1897	19636	6	0	14464	10	18	4159	5	9
1898	32004	1	1	27726	8	14	24631	8	20
1899	60032	8	0	48309	2	1	36020	15	19
Im ganzen	113208	19	1	99629	6	9	64811	10	0

Das Ost-Coolgardie-Goldfeld, obwohl es nur 632 Quadratmeilen umfasst, ist das ergiebigste in ganz Australien. Die Grenzlinie beginnt an dem eben erwähnten Grenzsteine an der Ostgrenze des Coolgardie-Felsens, verläuft von da südlich an dieser Grenze entlang, von da aus südlich an den Grenzen der Konzessionen 53, 51, 48, 45, 44 zurück nach dem Ausgangspunkte. Kalgoorlie, das Goldgruben-Centrum dieses Distriktes, ist der ergiebigste Punkt. Das Feld besteht aus einer zerrissenen Gebirgskette, in welcher der Berg Charlotte 1873 Fuss über dem Meeresspiegel den höchsten Gipfel bildet. Der grössere Teil des Gebirgskernes dieser Gegend ist mit einem lehmigen Boden bedeckt, in welchem eisenhaltige Kiesel vorherrschen und ein eisenhaltiges Bindemittel, welches an einigen Stellen thatsächlich in festen Hämatit übergeht. Einige dieser Oberflächenschichten haben sich stellenweise als stark goldhaltig erwiesen. Die Gesteine dieser Gegend bestehen aus Talkglimmer, Hornblende und Chloritschiefern, durchsetzt von zusammenhängenden Adern und kleineren Massen von vulkanischen Gesteinen, deren genaue Natur noch nicht festgestellt wurde. Auf der Oberfläche sind diese Gesteine zu einem mehr oder weniger stark

gefärbten Thone verwittert. Derselbe enthält bis zu etwa 5 oz Gold per Tonne. Das Gold tritt sowohl frei auf, wie vorwiegend in Telluriden; ausserdem auch in Magnetkies. Auch der Charakter des freien Goldes deutet darauf hin, dass es durch Oxydation von Telluriden und den zuletzt erwähnten Pyrite entstanden ist, da es oft in schwammiger, zellenartiger Form vorkommt. Die Telluride selbst treten hauptsächlich als Calaverite auf, deren Analyse in folgendem gegeben ist:

Nur die chemischen Zweige.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Te	50,69	50,64	57,27	49,48	37,26
Au	38,70	41,76	41,37	Trace	20,72
Ag	1,66	0,80	0,58	0,12	30,98
Hg				50,40	10,86
S	0,09				0,13
Cu	0,21				0,05
Fe	0,18				
Pl	Trace				
Bi	„				
Zn	„				
	100,53	99,20	99,22	100,00	100,00
Spez. Gew.				9,21	8,71

I. Calaverit: Lake View Consols-Grube.

II. Calaverit: Australia-Grube.

III. Calaverit: Australia-Grube.

IV. Coloradoït: Australia-Grube.

V. Kalgoorlit: Lake View- und Boulder Junction-Grube.

Von den Goldtelluriden sind auf der Ausstellung ganz besonders schöne Exemplare vertreten. Die Gesamtausbeute dieses Goldfeldes war folgende:

Jahr	Zerkleinertes Erz			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1896	43270	18	0	143072	13	12	85287	1	7
1897	121321	3	1	297520	2	18	300037	4	18
1898	264324	15	1	422391	17	3	450321	5	10
1899	466759	1	3	855404	17	7	890566	7	11
Im ganzen	895675	18	1	1718389	10	16	1726202	18	22

Das Nord-Ost-Coolgardie-Goldfeld, 21542 Quadratmeilen gross, wird durch eine Linie begrenzt, welche etwas über 17 Meilen östlich von der Station R 3 beginnt, von hier nach der nördlichsten Ecke des Ost-Coolgardie-Goldfeldes verläuft, von hier nach der Nordostecke der Konzession Nr. 44 und an deren Grenze bis zu ihrer Südostecke, von hier bis zu der Nordecke der Konzession 45 und an deren östlicher Grenze bis zu ihrer Südostecke, dann etwa 7 Meilen südlich und etwa 27 Meilen östlich, dann wieder 48 Meilen südlich bis zur Südostecke des Coolgardie-Goldfeldes, von hier in östlicher Richtung bis zum 125. Meridian, an demselben in nördlicher Richtung bis zur Höhe der Station R 3 und dann zurück zum Ausgangspunkte. Zur Erleichterung der Verwaltung ist dieses Feld in drei Distrikte, Kanowna, Bulong und Kurnalpi, eingeteilt. Die Gesamtausbeute des Nord-Ost-Coolgardie-Feldes war die folgende:

Jahr	Gold aus Erzen			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1896	5682	6	0	8975	19	0	4113	3	15
1897	28546	5	0	40453	1	21	32905	10	8
1898	80095	16	2	170441	14	18	125240	9	19
1899	82736	6	0	112845	13	21	64470	5	14
Im ganzen	197060	13	2	332716	9	12	226729	15	8

Das Dundas-Goldfeld, 17848 Quadratmeilen gross, ist von einer Linie begrenzt, welche im Norden in der Richtung von Osten nach Westen durch einen Granitfelsen auf der Strasse zwischen Dundas und dem See Lefroy läuft; im Osten durch eine von Norden nach Süden verlaufende Linie 52 Meilen östlich vom Berge Ridley, im Süden durch eine von Osten nach Westen durch den Gipfel des Berges Ridley verlaufende Linie; im Westen durch die Verlängerung der Westgrenze des Coolgardie-Goldfeldes nach Süden. Die Goldausbeute war folgende:

Jahr	Gold aus Erzen			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1893							147	19	11
1894	3020	0	0	3983	10	0	228	7	12
1895							241	18	2
1896							4350	6	6
1897	16882	19	2	19279	18	10	19310	16	7
1898	30928	7	0	36798	9	14	32031	16	6
1899	59470	16	0	44356	15	18	44691	6	11
Im ganzen	110302	2	2	104418	13	18	101002	0	0

Das kleine Goldfeld von Donnybrook liegt zwischen Geographe Bay und Greenbushes Tinfield. Die Ausbeuten desselben waren bisher folgende:

Jahr	Gold aus Erzen			Goldausbeute daraus			Exportiertes Gold		
	tons	cwt.	qrs.	oz.	dwt.	grs.			
1898	18	0	0	14	13	0			
1899	294	16	0	511	9	18	309	18	16
Im ganzen	312	16	0	526	2	18	309	18	16

Von sonstigen Fundorten, in denen das Goldvorkommen nachgewiesen ist, mögen die folgenden wenigstens erwähnt sein: Bowes River, Peterwangey Hill, Wongan Hills, Blace Boy Hill. Ausgedehntere Untersuchungen und ein eigentlicher Abbau sind an diesen Stätten noch nicht vorgenommen.

Blei und Kupfer. — Die ersten Entdeckungen von Blei- und Kupfererzen wurden um das Jahr 1842 gemacht, und im Distrikte von Nordhampton findet sich Blei als Cerussit und als Bleiglanz in grosser Reinheit. Die verhältnismässig mächtigen Adern enthalten so wenig Gangart, dass der Bleiglanz mit nur geringem Arbeits- und Kraftaufwande auf 83 bis 84 % Blei aufbereitet werden kann. Auch die Kupfererze sind sehr reich. In den geringeren Teufen treten Kupferlasur und Malachit auf, in Gemeinschaft mit Eisenoxyden und einer geringeren Menge gediegenem Kupfer, während tiefer die Erze in Sulfide übergehen, unter denen Kupferkies und Kupferglanz vorherrschen. Weitere abbauwürdige und auch zum Teil abgebaute Kupfervorkommen befinden sich im Pilbarra-Distrikte, von denen als die wichtigeren Whim Well und Roebourne genannt werden. Die Produktion von Kupfer und Bleierzen in der Kolonie Westaustralien ist ebenfalls in den beistehenden Tabellen zusammengestellt.

Jahr	Exportiertes Kupfererz			Wert		
	tons	cwt.	qrs.	Lstl.	sh.	d.
1855	2	0	0	26	0	0
1856	57	0	0	1018	0	0
1857	80	0	0	1920	0	0
1858	433	0	0	9531	0	0
1859	941	0	0	14122	0	0
1860	517	0	0	8021	0	0
1861	409	0	0	6339	0	0
1862	783	0	0	12536	0	0
1863	760	0	0	12208	0	0
1864	1076	0	0	17216	0	0
1865	886	0	0	13290	0	0
1866	337	0	0	5055	0	0
1867	557	0	0	8362	0	0
1868	83	0	0	1245	0	0
1869	155	0	0	2325	0	0
1870	6	0	0	90	0	0
1871		–			—	
1872						
1873	56	10	0	847	0	0
1874	66	10	0	998	0	0
1875	255	0	0	3071	0	0
1876	279	0	0	4185	0	0
1877	53	10	0	802	0	0
1878	9	0	0	135	0	0
1879		—			—	
1880	8	0	0	130	0	0
1881		—			—	
1882	1	10	0	22	0	0
1883	5	0	0	75	0	0
1884	118	0	0	1770	0	0
1885	119	10	0	1792	0	0
1886	249	0	0	3735	0	0
1887	23	0	0	345	0	0
1888	87	10	0	1487	10	0
1889	112	0	0	1904	0	0
1890	8	0	0	136	0	0
1891	262	0	0	4463	10	0
1892	567	0	0	8696	0	0
1893	50	0	0	606	0	0
1894	—	—	—			
1895	826	0	0	12952	0	0
1896	6	0	0	100	0	0
1897	86	0	0	1033	0	0
1898	355	6	0	4266	0	0
1899	1991	5	0	41452	0	0
Zusammen	12677	9	0	208297	10	0

Jahr	Exportiertes Bleierz			Wert		
	tons	cwt.	qrs.	Lstl.	sh.	d.
1850	5	0	0	55	0	0
1851						
1852		—			—	
1853		a		4	0	0
1854		—			—	
1855	25	0	0	250	0	0
1856						
1858		—			—	
1859	13	10	0	135	0	0
1860	98	10	0	985	0	0
1861	79	0	0	790	0	0
1862	9	0	0	90	0	0
1863	230	0	0	2300	0	0
1864	80	0	0	800	0	0
1865	703	0	0	8436	0	0
1866	273	10	0	3282	0	0
1867	902	0	0	10824	0	0
1868	1100	10	0	13206	0	0
1869	699	10	0	8394	0	0
1870	1209	10	0	18514	0	0
1871	420	0	0	5040	0	0
1872	364	0	0	4368	0	0
1873	965	10	0	11586	0	0
1874	2143	10	0	25725	0	0
1875	2289	0	0	27468	0	9
1876	2191	10	0	26298	0	0
1877	3955	10	0	47466	0	0
1878	3617	10	0	43410	0	0
1879	2775	0	0	33300	0	0
1880	1921	0	0	15368	0	0
1881	1400	10	0	11204	0	0
1882	1793	10	0	14348	0	0
1883	1038	0	0	7266	0	0
1884	696	0	0	4872	0	0
1885	465	0	0	3255	0	0
1886	611	0	0	4277	0	0
1887	471	0	0	4710	0	0
1888	532	0	0	5320	0	0
1889	250	0	0	2500	0	0
1890	213	10	0	2135	0	0
1891	25	0	0	250	0	0
1892	29	15	0	150	0	0
1893						
1896	—					
1897				4	0	0
1898	5	0	0	33	0	0
1899	16	0	0	96	0	0
Zusammen	33617	0	0	364514	0	0



Zinn. — Zinnerze sind hauptsächlich an drei weit voneinander liegenden Plätzen gefunden, und zwar zu Greenbushes, Pilbarra und Kimberley. Der Abbau scheint am energischsten zu Greenbushes getrieben zu werden. Der dortige Cassiterit zeigt nach der Aufbereitung folgende Zusammensetzung:

Glühverluste	0,22
SnO_2	53,14
TiO_2	0,67
SiO_2	1,61
Fe_2O_3	4,11
Al_2O_3	0,42
MnO	1,61
CaO	0,69
MgO	0,39
Sb_2O_3	15,13
Bi_2O_3	Trace
Ta_2O_5	19,85
Nb_2O_5	3,56
	101,40
Metallisches Zinn	41,80

In Begleitung dieses Cassiterites kommt ein Mineral vor, welches fast dasselbe spezifische Gewicht hat und bei der Aufbereitung des Zinnerzes mehrfach übersehen worden ist. Es scheint vorwiegend aus tantalsaurem Antimon zu bestehen und hat folgende Zusammensetzung:

Ta_2O_5	51,13
Nb_2O_5	7,56
Sb_2O_3	40,23
Bi_2O_3	0,82
NiO	0,08
	99,82
Spezifisches Gewicht	7,37

Das Zinnfeld von Greenbushes hat bis jetzt folgende Erzmengen geliefert:

Jahr	Exportiertes Erz tons	cwt.	qrs.	Wert Lstl.	sh.	d.
1891	204	0	0	10300	0	0
1892	265	9	3	13843	0	0
1893	171	10	0	7664	0	0
1894	371	5	0	14325	0	0
1895	277	3	0	9703	0	0
1896	137	5	0	4338	0	0
1897	95	11	0	3275	0	0
1898	68	2	3	2760	0	0
1899	278	8	1	21138	0	0
	1868	14	3	87346	0	0

Das Erzfeld von Pilbarra hat folgende Mengen geliefert:

Jahr	Exportiertes Erz tons	cwt.	qrs.	Wert Lstl.	sh.	d.
1893	56	0	0	3470	0	0
1894	19	0	0	949	0	0
1895	0	—	0	—		0
1898		—	0	—		
1899	29	11	0	2025	0	0
	105	0	0	6444	0	0

Das Erzfeld von Kimberley lieferte folgende Mengen:

Jahr	Exportiertes Erz tons	cwt.	qrs.	Wert Lstl.	sh.	d.
1889	5	0	0	300	0	0
1890	67	10	0	5400	0	0
1891	204	0	0	10300	0	0
1892	265	9	3	13843	0	0
1893	227	19	0	11134	0	0
1894	390	5	0	15274	0	0
1895	277	3	0	9703	0	0
1896	137	5	0	4338	0	0
1897	95	11	0	3275	0	0
1898	68	2	3	2760	0	0
1899	307	19	1	23163	0	0
	2046	4	3	99490	0	0

Eisen. — Eisenerze scheinen in Westaustralien sehr verbreitet zu sein. Die Mineralarten nebst ihren Fundorten und Eisengehalten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Name des Erzes	Fundort	% Fe
Brauneisenstein	Mt. Baker	51,33
"	"	50,54
"	Darling Range	34,73
Magnetit	Collie District	64,48
Brauneisenstein	Greenbushes	62,47
Thoniger Brauneisenstein	Wiluna	35,5
Hämatit	4 Meil. N.-W. v. Munara Gully Murchison G. F.	63,7
"	Bardoc	55,5
Brauneisenstein	Menzies	28,2
"	Mt. Jackson	53,0
Quarzhaltiger Hämatit	Mt. Nerryer	56,7
Hämatit	Mt. Hale	63,8
Thoniger Brauneisenstein	Coolgardie	25,13

Auch Meteorite sind verschiedentlich aufgefunden, drei derselben zeigten folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
Eisen	92,67	90,914	89,909
Nickel	6,46	8,300	8,850
Kobalt	0,55	0,590	0,740
Kupfer	Spur	—	Spur
Phosphor	0,24	1,156	0,501
Magnesium	0,42	—	—
Mangan	—	Spur?	—
Schwefel	—	Spur	Spur
Silicium	—	0010	Spur?
Kohlenstoff	—	Spur	Spur
Unlöslich	0,04	—	—
	100,38	100,00	100,00
Spez. Gewicht	7,86 to 7,72	7,78	7,8

Die Produktion Westaustraliens an Eisenerzen war folgende:

Jahr	Fundort	Erz tons	cwt.	qrs.	Wert Lstl.	sh.	d.
1899	Clackline	1540	0	2	—		
1899	Coates Siding	4712	0	3	—		
1899	Greenbushes	2000	0	0	—		
1899	Werribee	4000	0	0	—		
		13852	15	1	8939	11	3

Antimon. — Im Roebourne-Distrikte sind einige beachtenswerte Antimonglanzlager aufgefunden, welche verschiedentlich auch hohe Goldgehalte zeigen.

Zink. — Im Northampton-Distrikte, ferner in Darling Range, ist Blende mit bis zu 75 % Zink aufgefunden. In Darling Range ist jedoch die Blende stark mit Bleiglanz verunreinigt.

Manganerze scheinen auch ziemlich verbreitet in der Kolonie Westaustralien zu sein, sind jedoch bisher nicht abgebaut.

Glimmer wird an sehr vielen Plätzen gefunden: Nokenena Brook, Northampton; Tambourah, Pilbarra-Goldfeld; Mullalyup, Darling Ranges; Bindoon; The Mica Mine, Londonderry, Coolgardie-Goldfeld. Ein Export von Glimmer hat jedoch erst im Jahre 1899 begonnen.

Kobalterze sind bei Norseman und Kanowna aufgefunden.

Asbest ist in einer ziemlich geringwertigen Qualität aber sehr verbreitet in Westaustralien.

Kohle. — Es sind bis jetzt sechs beachtenswertere Kohlenbecken erschlossen: das Irwin River-, Collie-, Vasse-, Fly Brook-, Kimberleybecken und die Braunkohlenfelder der Südküste. Die Aschengehalte dieser Kohle schwanken zwischen 8 und 22 %; sie enthalten flüchtige Kohlenwasserstoffe in Mengen von 22 bis nahezu 30 %, festen Kohlenstoff 40 bis 49 %. Die Braunkohlen weisen Aschengehalte bis zu 60 % auf.

Graphit. — Ein Graphitlager ist in der Nachbarschaft von Kendenup versuchsweise abgebaut, doch ist die Entfernung von Verkehrsstrassen und Marktplätzen derartig gross, dass der Betrieb wieder eingestellt ist.

(Fortsetzung folgt.)

72. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN AACHEN.

16. bis 22. September 1900.

Geschäftsführung: Geh. Regierungsrat Professor Dr. Wüllner, I. Geschäftsführer; Geh. Sanitätsrat Dr. Mayer, II. Geschäftsführer; Privatdozent Dr. Polis, Schriftführer; Bankdirektor K. Senff, Kassenführer.

Einführende und Schriftführer: Mathematik und Astronomie: Prof. Dr. E. Jürgens, Prof. Dr. H. von Mangold, Oberlehrer J. Meder, Oberlehrer O. Pauls. Physik: Prof. Dr. M. Wien, Dr. A. Denizot, Ass. P. Soschinski. Angewandte Mathematik und Physik: Prof. Dr. O. Grotrian, Prof. N. Holz, Prof. W. Lynen, Ass. A. Sturm, Ass. W. Schweth, Dozent R. Vater. Chemie: Prof. Dr. J. Bredt, Prof. Dr. A. Classen, Dr. P. Levy, Dr. H. Verwer. Mathematischer und naturwissenschaftlicher Unterricht: Prof. Dr. J. H. Schüller, Oberlehrer B. Peerenboom, Oberlehrer F. J. Hild etc.

In nachfolgendem geben wir einen Auszug des Programms wieder, betreffend die für die Leser dieser Zeitschrift hauptsächlich in Betracht kommenden Vorträge.

Allgemeine Tagesordnung.

Sonntag, 16. September. Vormittags 10 Uhr: Sitzung des Vorstandes der Gesellschaft, Technische Hochschule I. Stock, Zimmer Nr. 22.

Vormittags 11 Uhr: Sitzung des wissenschaftlichen Ausschusses, Technische Hochschule I. Stock, Zimmer Nr. 22.

Vormittags 12 Uhr: Gemeinsame Sitzung des Vorstandes der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe und der einführenden Vorsitzenden der zugehörigen Abteilungen, Technische Hochschule zu ebener Erde, Hörsaal Nr. 5.

Vormittags 12 Uhr: Gemeinsame Sitzung des Vorstandes der medizinischen Hauptgruppe und der einführenden Vorsitzenden der zugehörigen Abteilungen, Technische Hochschule zu ebener Erde, Hörsaal Nr. 26.

Nachmittags 3 Uhr: Gemeinsames Mittagessen der Mitglieder des Vorstandes und des Ausschusses der Gesellschaft, der einführenden Vorsitzenden der Abteilungen und der Mitglieder der Aachener Ortsausschüsse im Kurhaus auf der Kurbrunnenstrasse.

Abends 8 Uhr: Empfang der Gäste im Kurhause auf der Comphausbadstrasse.

Montag, 17. September. Vormittags 9½ Uhr: Erste allgemeine Sitzung im Kurhause auf der Comphausbadstrasse. Dieselbe ist bestimmt, nach der Eröffnung der Versammlung und den sich daran schliessenden Begrüssungsansprachen einen Rückblick auf die Entwicklung der Naturwissenschaften und der Medizin im 19. Jahrhundert zu geben. Es werden reden: 1. Herr Prof. Dr. J. H. van't Hoff-Berlin: Ueber die Entwicklung der exakten Naturwissenschaften (Physik, Chemie und der sich daran schliessenden Zweige). 2. Herr Geh. Medizinalrat Prof. Dr. G. Hertwig-Berlin: Ueber die Entwicklung der Biologie. 3. Herr Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Naunyn-Strassburg: Ueber die Entwicklung der inneren Medizin mit Bakteriologie und Hygiene. 4. Herr Hofrat Prof. Dr. Chiari-Prag: Ueber die Entwicklung der Pathologie mit Berücksichtigung der äusseren Medizin.

Nachmittags 4 Uhr: Bildung und Eröffnung der Abteilungen.



Dienstag, 18. September. Vormittags 9 Uhr: Sitzungen in den Abteilungen.

Nachmittags 3 Uhr: Sitzungen in den Abteilungen.

Abends 6½ Uhr: Festmahl im städtischen Kurhause auf der Comphausbadstrasse.

Mittwoch, 19. September. Vormittags 8 Uhr: Geschäftssitzung der Gesellschaft in der Aula der Königl. Technischen Hochschule. Vorläufige Tagesordnung: 1. Wahl des Versammlungsortes für 1901. 2. Wahl der Geschäftsführer für 1901. 3. Neuwahlen in den Vorstand. 4. Neuwahlen in den wissenschaftlichen Ausschuss auf Grund der im Tageblatt zu veröffentlichenden Vorschläge des bisherigen wissenschaftlichen Ausschusses. 5. Kassenbericht.

Vormittags 10 Uhr: Gemeinsame Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe unter dem Vorsitz des Herrn Prof. Dr. J. H. van't Hoff-Berlin in der Aula der Königl. Technischen Hochschule. Vorträge der Herren: 1. Prof. Dr. M. Beyerink-Delft: Der Kreislauf des Stickstoffs im organischen Leben. 2. Prof. Dr. E. F. Dürre-Aachen: Die neuesten Forschungen auf dem Gebiete des Stahls. 3. Prof. Dr. Pietzker-Nordhausen: Sprachunterricht und Sachunterricht (vom naturwissenschaftlichen Standpunkte).

Vormittags 11 Uhr: Gemeinsame Sitzung der medizinischen Hauptgruppe unter dem Vorsitz des Geheimrat Prof. Dr. von Winckel-München in der Aula der städtischen Oberrealschule. Vorträge der Herren: Prof. Dr. Verworn-Jena und Privatdozent Dr. Nissl-Heidelberg: Der heutige Stand der Neuronenlehre.

Nachmittags von 2 Uhr ab: Ausflüge zur Besichtigung industrieller Werke.

Abends von 8 Uhr ab: Zwanglose Zusammenkunft im Belvedere des Lousberges.

Donnerstag, 20. September. Vormittags 9 Uhr: Sitzungen der Abteilungen.

Nachmittags 3 Uhr: Sitzungen der Abteilungen.

Abends 7 Uhr: Festkonzert im grossen Konzertsaale des städtischen Kurhauses auf der Comphausbadstrasse.

Freitag, 21. September. Vormittags 9½ Uhr: Zweite allgemeine Sitzung. Vorträge der Herren: 1. Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Julius Wolff-Berlin: Ueber die Wechselbeziehungen zwischen Form und Funktion der einzelnen Gebilde des Organismus (mit Demonstrationen). 2. Prof. Dr. Holzapfel-Aachen: Ausdehnung und Zusammenhang der deutschen Steinkohlenfelder. 3. Prof. Dr. Hansemann-Berlin: Einige Zellprobleme und ihre Bedeutung für die wissenschaftliche Begründung der Organtherapie. 4. Prof. Dr. Erich von Drygalski-Berlin: Plan und Aufgaben der deutschen Südpolar-Expedition. 5. Schlussreden.

Nachmittags 3 Uhr: Sitzungen der Abteilungen.

Abends 6 Uhr: Konzert am Elisenbrunnen.

Abends 8½ Uhr: Abschiedsfest in den Räumen des Kurhauses auf der Comphausbadstrasse, dargeboten von der Stadt Aachen.

Samstag, 22. September. Ausflüge in die Eifel unter ortskundiger Führung. Es sind in Aussicht genommen: Ausflug nach Montjoie, Ausflug nach Niedeggen.

Für die am Mittwoch, 19. September, nachmittags in Aussicht genommenen technischen Exkursionen ist nachfolgendes Programm entworfen:

1. Besuch verschiedener Tuchfabriken und Nadelfabriken in Aachen. 2. Besichtigung des Aachener Hütten-Aktien-Vereins zu Rote Erde bei Aachen (zu erreichen mittels der Kleinbahn vom Kaiserplatz aus). Eisenwalzwerk, Martinöfen, Thomas Gilchrist-Verfahren, Mahlen der Thomas-Schlacken, Verladen durch Hebevorrichtung mit elektrischem Antrieb, Laboratoriumseinrichtung. 3. Ausflug nach Kohlscheid (vom Bahnhof Aachen Marschierthor und Templerbend). Besichtigung der Anlagen der Vereinigungs-Gesellschaft für Steinkohlen im Wurmrevier und Vorführung der Versuche von Kohlenstaub-Explosionen in der hierfür auf Grube Maria angelegten Versuchsstrecke. 4. Ausflug nach Stolberg und Eschweiler (Abfahrt vom Rheinischen Bahnhof in Aachen aus). Daselbst können besichtigt werden: a) Glashütten aller Art. b) Walzwerk der Aktien-Gesellschaft Phoenix (Blechwalze und Räderpresse). c) Hochofenanlage des Eschweiler Bergwerks-Vereins. d) Steinkohlengrube Nothberg des Eschweiler Bergwerks-Vereins, woselbst Koksofenanlage mit Gewinnung der Nebenprodukte (Ammoniak, Teer, Benzol). e) Zinkhütte der Rheinisch-Nassauischen Gesellschaft. f) Bleihütte der Stolberger Gesellschaft. g) Chemische Fabrik Rhenania (Darstellung von Schwefelsäure, Sulfat, Soda und Chlorkalk in mechanischen Apparaten). 5. Ausflug nach Rheydt zur Besichtigung des Kabelwerks Rheydt, Abfahrt vom Bahnhof Templerbend.

Das genaue Programm der Ausflüge, sowie das Nähere über die Anmeldungstermine wird den Teilnehmern in Aachen bekannt gegeben werden.

Vorträge in den einzelnen Abteilungen.

III. Abteilung: Physik. Sitzungsraum: Auditorium Nr. 5 der Königl. Technischen Hochschule zu ebener Erde.

1. R. Abegg-Breslau: Ueber Ammoniak und seine Komplexbildungen. 2. H. W. Bakhuis-Roozeboom-Amsterdam: Ueber die Bedeutung der Phasenlehre. 3. G. Benischke-Pankow bei Berlin: Neuere Messinstrumente für Wechselströme. 4. H. du Bois-Berlin: Ueber die magnetischen Eigenschaften der Körper. 5. P. Drude-Giessen: Ueber die Dispersion der Metalle. 6. O. Faller-Zweibrücken: Neue Thatsachen auf dem Gebiete der Reibungselektrizität (m. D.). 7. L. Grunmach-Charlottenburg: Experimentelle Bestimmung von Kapillarkonstanten durch die Oberflächenwellen-Methode. 8. E. Hagenbach-Bischoff-Basel: Der Faradaysche Rotationsversuch und die unipolare Induktion. 9. de Heen und Dwelshauwers-Dery-Lüttich: Ueber die Wirkung der Aetherstösse auf die Verteilung der elektrostatischen Ladung eines Isolators (m. D.). 10. Dieselben: Ueber eine neue Art elektrischer Wellen und die Absorption derselben durch Flüssigkeiten. 11. W. von Lang-Wien: Die elektromotorische Gegenkraft des elektrischen Lichtbogens. 12. C. A. Lobry de Bruyn-Amsterdam: Thema noch nicht mitgeteilt. 13. H. A. Lorentz-Leyden: Thema noch nicht mitgeteilt. 14. G. Meyer-Freiburg: Die Photographie der ultraroten Strahlen. 15. A. Sommerfeld-Aachen: Die Beugung der Röntgenstrahlen unter Annahme von Aetherstössen. 16. W. Voigt-Göttingen: Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse der Krystallelastizität. 17. E. Warburg-Berlin: Ueber die magnetische Hysteresis. 18. M. Wien-Aachen: Ueber die Erzeugung und Messung von Sinusströmen (m. D.). 19. W. Wien-Würzburg: Die Temperatur und Entropie der Strahlung. 20. C. H. Wind-Groningen: Ueber die Beugung von Röntgenstrahlen nach Versuchen von ihm und Prof. Haga.

V. Abteilung: Angewandte Mathematik und Physik (Ingenieurwissenschaften einschliesslich Elektrotechnik). Sitzungsraum: Hörsaal für Elektrotechnik im Neubau der Königl. Techn. Hochschule, an der Malteserstrasse, zu ebener Erde.

1. M. Arndt-Aachen: Ueber den wirtschaftlichen Wert der laufenden Kontrolle der Industriefeuerung und dazu dienliche selbstregistrierende Apparate. 2. G. Benischke-Pankow bei Berlin: Neuere Messinstrumente für Wechselstrom. 3. C. Heuser-Aachen: Ueber bakteriologische Reinigung städtischer Abwässer. 4. H. Junkers-Aachen: Thema vorbehalten.



5. V. von Lang-Wien: Die elektromotorische Gegenkraft des elektrischen Lichtbogens. 6. W. Lynen-Aachen: Thema vorbehalten. 7. G. Rasch-Aachen: Thema vorbehalten. 8. H. Schubert-Hamburg: Zur Schlickschen Ausgleichung der Schiffsvibrationen. 9 A. Sommerfeld-Aachen: Neuere hydraulische Untersuchungen. 10. E. Warburg-Berlin: Ueber die magnetische Hysteresis. 11. M. Wien-Aachen: Ueber die Erzeugung und Messung von Sinusströmen. — Die Vorträge Nr. 2, Nr. 5, Nr. 10, Nr. 11 finden in gemeinsamer Sitzung mit der III. Abteilung (Physik) statt.

VI. Abteilung: Chemie. Sitzungsraum: Grosser Hörsaal im neuen chemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

1. R. Abegg-Breslau: Ueber Ammoniak und seine Komplexbildungen. 2. H. W. Bakhuis-Roozeboom-Amsterdam: Ueber die Bedeutung der Phasenlehre. 3. G. Bredig-Leipzig: Ueber die fermentativen Eigenschaften des Platin und anderer Metalle. 4. J. Bredt-Aachen: Thema vorbehalten. 5. A. Classen-Aachen: Thema vorbehalten. 6. A. Eichengrün-Elberfeld: Thema noch nicht mitgeteilt. 7. und 8. J. Kondakow-Dorpat: Thema noch nicht mitgeteilt. 9. C. A. Lobry de Bruyn-Amsterdam: Thema noch nicht mitgeteilt. 10. R. Möhlau-Dresden: Zur Charakteristik der Oxy- und Amidoazokörper. — Die Vorträge Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 9 sollen in gemeinsamer Sitzung mit der III. Abteilung (Physik) stattfinden.

NEUE BÜCHER.

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Studierende an Universitäten und technischen Hochschulen. Von Dr. A. F. Hollemann. In Gemeinschaft mit dem Verfasser bearbeitet und herausgegeben von Dr. W. Manchot. Mit zahlreichen (84) Abbildungen, zwei Tafeln und 440 Seiten. Leipzig, Verlag von Veit & Co. 1900.

Es handelt sich hier nicht um eine Uebersetzung, sondern um eine Neubearbeitung des holländisch erschienenen zweiten Teiles von Hollemanns bekanntem Lehrbuch der Chemie, und zwar eine Bearbeitung, deren Hauptvorzug es ist, dass die theoretische Chemie, i. e. physikalische Chemie, sowie die Elektrochemie mehr in den Vordergrund gestellt sind, als man es sonst an den chemischen Lehrbüchern gewohnt ist. Zwar kann ein Lehrbuch der Chemie, welches, für Studierende geschrieben, hauptsächlich Rücksicht auf die Beschreibung und Klassifizierung der Elemente und Verbindungen zu nehmen hat, nicht auch zugleich Lehrbuch der physikalischen Chemie und ihrer Gesetze sein, es muss sich darauf beschränken, das Wichtigste in kurz gefasster Form zu bringen. Dies ist auch hier geschehen, und die Darstellung z. B. des Massenwirkungsgesetzes, der Phasenregel, der Dissociationstheorie, der Indikatorentheorie, Spektralanalyse u. a., denen allen kurze besondere Kapitel gewidmet sind, sowie auch der Kapitel Elektrochemie, Thermochemie u. a. m., ist übersichtlich und leicht verständlich, auch ist die Auswahl des für den jungen Studenten Wichtigsten eine vortreffliche zu nennen; nirgends ist mir ein zu viel oder zu wenig aufgefallen. Einen Mangel möchte ich jedoch hervorheben, den ich aber schon häufig bei anderen Büchern zu finden Gelegenheit hatte: das absolute Fehlen von Litteraturnachweisen. Ich glaube, dass der Wert des Buches für den Studierenden noch bedeutend erhöht worden wäre, wenn er für diejenigen Kapitel, die der Natur des Buches nach nur kurz behandelt werden konnten, Verweise auf ausführlichere Bücher hätte finden können. Verweise auf die Originalarbeiten kann man natürlich nicht überall geben, die finden sich aber in den grösseren Werken.

Die wichtigsten Darstellungsmethoden von anorganischen Verbindungen, sowohl der Technik, wie des Laboratoriums, sind an der Hand gut ausgeführter Zeichnungen kurz und klar wiedergegeben. Das Buch kann den jungen Studenten rückhaltlos empfohlen werden. Ich werde mich nicht wundern, wenn diese erste Auflage bald vergriffen sein wird. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 8. 23. August 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung.)

Norwegen.

Ein allgemeiner Katalog über die Mineralproduktion Norwegens ist nicht ausgegeben worden. Von den Ausstellungsobjekten interessieren uns vorwiegend diejenigen des Röros Kobbervaerk zu Trondhjem, der Silberwerke von Kongsberg und der Norsk Kleber & Skiferforretning, Christiania. Das Röros-Kupferwerk besitzt drei Hauptgruben: „Storvart", 1645 entdeckt, „Kongens-Grube", 1657 entdeckt und „Muggrube", 1770 entdeckt. Mehrere andere Gruben der Gesellschaft (Christianus Textusgrube, Harsjoegrube, Nybergetsgrube, Nye et Gamle Solskinsgrube, Klinkenberggrube, Flöttumgrube u. a.) sind augenblicklich nicht im Betrieb. — Das „Storvarts"-Erzlager, etwa 9 km von Röros, 1400 m lang und 200 m breit, hat etwa 530000 Tonnen Kupfererz mit durchschnittlich 7,2% *Cu* geliefert. — Das „Kongens"-Erzlager, 15 km nordöstlich von Röros, 2000 m lang und durchschnittlich 120 m breit, enthält Erzgänge von durchschnittlich 2,86 m Dicke und lieferte bisher 480000 Tonnen verschmelzbare Erze an die Hütte ab, exportierte aber ausserdem 280000 Tonnen kupferhaltigen Schwefelkies. — Das Erzlager der „Muggrube" liegt 25 km von Röros; es ist 1200 m lang, durchschnittlich 100 m dick und hat während der 130 Jahre seines Abbaues 370000 Tonnen verschmelzbare Erze geliefert. Die Gruben sind alle mit elektrischem Betriebe versehen; sie erhalten den Strom von einer Centrale am Kuraasfossen-Wasserfalle. Hier sind zwei Turbinen von 300 PS aufgestellt, welche zwei Dynamos treiben. Der hier erzeugte Primärstrom von 5000 Volt Spannung wird auf den Sekundärstationen der Gruben auf 150 Volt transformiert.

Die jetzige Kupferhütte bei Röros ist mit ganz modernen Einrichtungen versehen. Das Erz wird in Wassermantelöfen auf einen Stein von 40% *Cu* verschmolzen, welch letzterer direkt in Manhés-Convertern verblasen wird. Das Converter-Kupfer wird in Flammöfen auf ein Raffinat von:

99,92% *Cu*,
0,02 „ *Ag*,
0,04 „ *Ni*,
0,02 „ *Fe*

gebracht. Seit 1644 haben die Röroshütten 75000 Tonnen Kupfer geliefert. Gegenwärtig beträgt die Jahresproduktion ungefähr 800 Tonnen Kupfer (aus etwa 20000 Tonnen Erz). Ausserdem werden etwa 20000 Tonnen kupferhaltige Pyrite jährlich exportiert.

Die Kongsberger Silberwerke haben eine durch auffallend reiche Silbererze hervorragende Sammlung von Erzeugnissen ihrer Gruben ausgestellt; leider ist es mir trotz mehrfacher Anfragen nicht gelungen, nähere Auskunft über den Umfang des Betriebes zu erlangen.

Die Norsk Kleber- & Skiferforretning besitzt bei Gutbrandsdalen grosse Seifensteinbrüche, welche ein für Tröge und andere Behälter zur Aufnahme von Chemikalien geeignetes Material liefern.

Schweden.

Unter den schwedischen Ausstellern zieht die Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag zu Falun ihres Alters und der Vielseitigkeit ihrer Betriebe wegen die grösste Aufmerksamkeit auf sich. Sie begann:

	im Jahre
Den Kupfer-, Berg- und Hüttenbetrieb	1225,
die Holzschneiderei	1689,
die Eisenindustrie	1735,
die Gold- und Silbergewinnung	1790,
die Stahlfabrikation	1871,
die Holzstoff-Fabrikation	1895,
die Papier-Fabrikation	1900.

Während ihrer 700jährigen Thätigkeit producierte sie:

12

500000 Tonnen Kupfer,
16,5 „ Silber,
1,2 „ Gold

im Gesamtwerte von rund 1120000000 Mark.

Gegenwärtig werden jährlich gewonnen:

400 Tonnen Kupfer,
1600 „ Kupfervitriol,
300 „ Eisenvitriol,
3000 „ Schwefelsäure,
1000 „ rote Mineralfarbe,
400 kg Silber,
100 „ Gold.

Aus diesem Betriebe hat die Gesellschaft keine Produkte ausgestellt; sie hat sich vorwiegend auf die Produkte ihrer Eisenwerke beschränkt. Die Erze der Hauptgruben haben Eisengehalte von 51,5 bis 68 %, Phosphorgehalte von 0,002 bis 0,008 % und Siliciumgehalte von 0,003 bis 0,03 %. Zum Verschmelzen wird Holzkohle verwandt, welche teils aus Scheitholz, teils aus Abfällen der Schneidemühlen erhalten wird. Der Aschegehalt der Holzkohle beträgt nur 0,2 bis 0,25 %, so dass auch die aus dieser Quelle kommenden Phosphor- und Schwefelmengen sehr geringe sind (0,003 bis 0,006 % von jedem). Dass sich unter solchen Vorbedingungen der Betrieb zu einem ausnahmsweise günstigen gestalten muss, ist klar.

Von den übrigen Ausstellern sei noch die Aktiebolaget Iggesunds Bruk erwähnt; sie ist Miteigentümerin der Eisenerz-Bergwerke Dannemora, Wigelsbo, Johannisberg und Kolningberg. Die Hüttenwerke, auf denen zwei Hochöfen, ein Bessemerwerk, Walzwerk, eine Schmiede und eine Giesserei betrieben werden, liegen in Iggesund am Bottnischen Meerbusen.

Russland.

Der Schwerpunkt der russischen Mineral-Industrie scheint sich von den Edelmetallen ganz wesentlich auf die Kohlen- und Eisenindustrie zu verschieben.

Gold. Ueber die Golderzlagerstätten hat das k. russische Bergwerks-Departement zwei umfassende Schriftstücke aufgelegt; da Abdrücke derselben jedoch nicht abgegeben werden und das Studium derselben am Ausstellungsplatze mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so müssen wir leider darauf verzichten, nähere Daten über die russische Goldproduktion zu bringen. — Die ganze Goldindustrie ist durch fünf oder sechs Aussteller von ungewaschenen Sanden, Waschgold und Goldamalgam (ohne Angabe der Produktionsmenge) vertreten.

Platin nimmt natürlich, da der Ural allein 97 % der Gesamtproduktion dieses Metalles liefert, einen hervorragenden Platz unter den Bergwerksprodukten ein. Es sind vertreten die Werke von Nijné-Taguil des Fürsten Demidof von San-Donato (Jahresproduktion 1500 kg Sand mit 80 % *Pt*), die Werke von Krestovozdvigenski des Grafen Schuwalow und die Compagnie Industrielle du Platine.

Von sonstigen Erzen fallen unter den Kupfererzen Malachite und Kupferlazur auf, ferner die Silbererze und Hüttenprodukte der Société Anonymes des Mines Zyrianowsky (Moskau), Quecksilbererze, Hüttenprodukte und Ofenmodelle von Auerbach & Cie. zu Nikétooka (Gouvernement Ekatherinowslaw). Zink- und Bleierze fehlen zwar auch nicht, es macht jedoch aus allen dort erhältlichen Angaben den Eindruck, als wenn das Interesse an der Ausbeutung dieser Erzlagerstätten hinter dem momentan von der Eisenerz- und Eisenindustrie in Anspruch genommenen Interesse stark in den Hintergrund gedrängt worden wäre. Gefördert wird die Entwicklung dieser Industrie durch die Erschliessung der mächtigen Kohlenbecken des Donnetz, von Dombrowa und des Ural. Allein im Becken von Donnetz ist die Produktion an fossilen Brennstoffen von 1400000 Tonnen im Jahre 1880 auf 7453000 Tonnen im Jahre 1899 angewachsen. Es arbeiten in diesem Becken jetzt 36 Kohlen- und 9 Anthracitgewerkschaften.

Dass die russische Erdöl-Industrie einen hochinteressanten Teil der ganzen russischen Ausstellung bildet, ist begreiflich. In dem Asiatisch-Russischen Palais auf dem Trocadero-Platze stellt die Compagnie Nobel ein Panorama der Industrieen von Baku mit dem Tempel der alten Feueranbeter aus, ferner Modelle und Produkte der Petroleumverarbeitung. In der berg- und hüttenmännischen Abteilung auf dem Marsfelde haben die Société de la mer noire et de la mer Caspienne und die Société du naphta de Bakou ihre Arbeitsmethoden durch sehr beachtenswerte Modelle und Zeichnungen dargestellt.

Serbien.

Serbien hat seine nutzbaren Mineralien in einer reichhaltigen und wohlgeordneten Sammlung ausgestellt, deren Wert durch einen guten Spezial-Katalog und eine von Dr. Dim. J. Antula verfasste, klare Uebersicht der dortigen Mineralvorkommen erhöht wird (vergl. Revue Génerale des Gisements metallifères en Serbie par Dr. Dim. J. Antula, Paris 1900).

Gold. Das Vorkommen von Gold in Serbien war schon den alten Römern bekannt, ein eigentlicher Abbau der Lagerstätten scheint aber erst um die Mitte des 15. Jahrhunderts stattgefunden zu haben. In den Becken des Peck, der Porecka Reka, im Thale von Lipanzska Reka, zu Cestobrodica sind zahlreiche alte Gruben und selbst kleine Schächte bis 31 m Tiefe mit Querstollen bis 100 m Länge aufgefunden. Ausser dem hier und an mehreren anderen Plätzen (Mlava-, Plavnica-, Jasenica- und Tünok-Becken) abgelagerten goldhaltigen Alluvium sind auch zahlreiche primäre Lagerstätten, besonders goldführende Quarze und Pyrite, im Cestobrodica-, Valje-, Mare-, Jabukowacki-Potok-Thale und bei Blagojew-Kamen, in den Serpentinen von Deli-Jovan und den Trachyten von Crna Reka entdeckt worden. Ueber einen gegenwärtigen Abbau wird nicht berichtet.

Kupfer. Die Kupfer führenden Erze finden sich meist neben den Serpentinen in Form von sulfidischen Erzen, aus denen in einigen sekundären Lagerstätten Malachit, Cuprit und gediegenes Kupfer entstanden sind. Die mitgeteilten Analysen haben in den meisten Fällen wenig Wert, da sie sich nur auf einzelne Stücke beziehen und infolgedessen starke Differenzen zeigen. Man baut die Kupfererze ab zu Powljen (Valjewo) und zu Majdanpek, wo man die Erze auch mit zwei grossen Wassermantelöfen amerikanischen Systems verschmilzt.

Quecksilber. Zinnober ist mehrfach gefunden worden; eingehende Nachforschungen nach abbauwürdigen Lagern sind jedoch noch nicht angestellt worden. Erwähnt sei nur der Avala-Berg, wo man in der Nähe des Dorfes Brajici hin und wieder, doch stets mit unzureichenden Mitteln, Abbauversuche gemacht hat.

Zink. Von den Galmei- und Blendelagern Serbiens sind diejenigen von Kucajna eine Zeitlang nicht nur abgebaut, sondern auch von 1864 bis 1892 auf Zink verarbeitet worden. Die Lagerstätten von Zawlaka (Podrinje) und Rudnik liefern nur arme, an letzterem Orte stark bleihaltige Erze.

Blei. An Bleierzen ist Serbien sehr reich. Die Bleiglanze von Podrinje sind seit Jahrhunderten schon abgebaut. Jetzt werden die Erze von Podrinje nebst denjenigen von Postenje und Zawlaka, sowie die Antimonerze von Kostajnik und Zajaca auf der fiskalischen Hütte von Krupanj verschmolzen. Die Postenje-Erze enthalten:

Pb	78,52	bis	74,03,
Ag	0,0125	„	0,0115,
Sb	0,013	„	0,09,
As		Spuren,	
Fe	0,98	bis	2,44,
Zn		Spuren,	
S	8,91	bis	5,76,
CaO . . .	0,91	„	1,50,
MgO . . .	0,26	„	0,43,
CO_2	9,22	„	13,93.

Ein anderes Lager findet sich zu Selanac. Die dortigen Erze sind stark blendehaltig, wie nachstehende Analysen zeigen:

	% *PbS*	% *ZnS*	% FeS_2	% *Ag*
Jezero-Schacht	68,66	21,25	6,25	0,11
Jamic-Jezero	21,96	40,39	30,60	0,05
Rechter Stollen im Jezero-Schachte	16,90	22,18	57,18	0,045
Hauptschacht	17,80	69,62	9,87	0,02

Eine Zeitlang hat man versucht, diese Erze auf einer Hütte zu Kostajnic zu verschmelzen, hat den Betrieb jedoch wieder eingestellt.

Die alten Bleiwerke des Avalagebirges werden bei Ljuta Strana jetzt durch die Société privilegiée des Mines de Ripanj seit 1895 wieder ausgebeutet; aber selbst die aufbereiteten Mineralien haben erst mittlere Bleigehalte:

	1	2	3	4
Pb	38,16	30,09	34,05	51,66
Ag	0,0308	0,0138	0,0192	0,0944
S	27,08	31,65	30,04	22,95
Fe	28,62	33,84	32,08	15,96
Zn	3,43	3,19	2,49	3,44
As	0,08	0,09	0,13	Spur
Sb	0,16	0,19	0,27	„

Die Jahresproduktion an Roherz beträgt 8000 Tonnen; das gewaschene Erz wird exportiert. Von weiteren Vorkommen, z. B. in Kosmaj, Rudnik, Djurina und Kucajna, welche teils schon durch alte Abbaue bekannt, sind auf die

12*

Lager von Rudnik, Djurina und Kucajna seit 1894 neue Bergbau-Konzessionen erteilt worden.

Antimon. Wie schon unter Blei erwähnt wurde, werden auf der fiskalischen Hütte zu Krupanj neben Bleierzen auch Antimonerze verschmolzen, und zwar vorwiegend die Antimonglanze des Bergwerkes Zajara (Podrinje); sie enthalten 54 bis 63 % *Sb*.

Nickel- und Chromerze sind in Serbien nur vereinzelt beobachtet.

Die Gewinnung von Eisenerzen, obwohl solche an mehreren Fundorten nachgewiesen, hat sich kaum noch entwickelt, dementsprechend auch nicht die Eisenindustrie.

Manganerze sind sehr selten.

Schwefelkies ist zwar reichlich vorhanden, wird aber wenig abgebaut.

Stein- und Braunkohlen kommen in Serbien zwar in verschiedenen abbauwürdigen Becken vor, doch ist die Produktion bisher noch eine ziemlich untergeordnete gewesen. Auf den oben genannten Kupferwerken arbeitet man z. B. noch mit Holzkohlen.

Oesterreich.

Die Ausstellung des Oesterreichischen Berg- und Hüttenwesens bietet zwar vieles Bekannte, ist aber nichtsdestoweniger in hohem Grade interessant. Die Einrichtungen der altberühmten Blei- und Silberbergwerke mit den dazu gehörigen Hütten zu Pribram, die Quecksilberwerke zu Idria, die Uranerzgruben und -Hütten und endlich der böhmische Braunkohlenbergbau sind in zahlreichen Modellen und Erzeugnissen vertreten, welch letztere durch eine vom k. k. Landwirtschaftsministerium herausgegebene, vom Oberbergrat von Ernst vorzüglich redigierte Broschüre ergänzt werden (Notice sur quelques unes des principales mines de l' Etat autrichien. Rédigé par Ch. v. Ernst, cons. supe. des Mines. Vienne 1900.)

Die Blei- und Silberwerke zu Pribram haben statistische Tafeln über die wichtigsten bergbaulichen Arbeiten, über die Aufbereitungsanstalten und über die Hüttenwerke, ferner ein Profil der Erzgänge, einen Abbauplan des Adalbert-Ganges, graphische Vergleiche der Tiefen der Gruben mit der Höhe des Eiffelturmes, ein Schachtofenmodell, das Modell einer Pattinson-Anlage und eines Treibofens zur Ausstellung geschickt.

Nach der oben erwähnten Notiz von Ernsts verfügte das Werk gegen Ende 1898 für den Betrieb und seine Verwaltung, sowie für Wohlfahrt der Beamten über 141 Gebäude und andere Einrichtungen. Es waren damals 99 Dampfmaschinen mit einer Gesamtkraftleistung von 4519 PS und zehn Wassermotoren von 150 PS Gesamtleistung vorhanden. Zur Dampferzeugung dienten 66 Dampfkessel mit 4721 qm Heizfläche.

Es wurden abgebaut:

	m	entsprechend cbm
Zu Vorbereitungsarbeiten	238,2	1408,8
für Mutungen	4521,7	18162,1
zum Abbau	21079,5	76925,9
Im ganzen	25839,4	95496,8

Abgebaut waren in jener Zeit 263969 Tonnen metallführendes Gestein, aus welchem man in der Grube schon aussortiert hatte:

3285,4	Tonnen	Bleierz,
7871,3	„	Silbererze,
42,3	„	Antimon- und Zinkerze

Im ganzen 11197,0 Tonnen verhüttbare Erze, von denen die Blei- und Silbererze enthielten:

2776830 kg Blei,
23147,5 „ Silber.

Ausser diesen direkt verhüttbaren Erzen wurden 246884 Tonnen Erz, unter welchen sich 15565 Tonnen mittleren und 4303 Tonnen ärmsten Gehaltes befanden, aufbereitet und ergaben:

	Kilogramm *Pb*	Kilogramm *Ag*
3297,1 Tonnen Bleierzschliech mit .	1370780	7889,4
6430,3 Tonnen Silbererzschliech mit	718500	7562,7
9727,4 Tonnen Schliech mit	2089280	15452,1

Im ganzen hat demnach das Bergwerk an die Hütten geliefert:

	Kilogramm *Pb*	Kilogramm *Ag*
6580,5 Tonnen Bleierz .		
14301,6 „ Silbererz		
20882,1 Tonnen Erz mit	4826000	38599,1

entsprechend einem Werte von rund 2,9 Millionen Mark.



In den Hütten wurden im Jahre 1898 verschmolzen 21435 Tonnen Blei- und Silbererze mit einem Durchschnittsgehalte von 24 % *Pb* und 0,187 % *Ag*. Ausgebracht wurden:

Gold	1,745	kg,
Silber	39513,606	„
Weichblei . . .	1896,843	Tonnen,
Antimonialblei .	447,328	„
grüne Glätte . .	452,800	„
rote Glätte . .	1067,650	„
Kupferstein . .	215,556 [1]	„
Nickelspeise . .	24,77 [2]	„

Der Gesamtwert dieser Produkte stellte sich auf rund 4340000 Mark.

Die Zahl der Arbeiter der Pribramer Berg- und Hüttenwerke betrug 4580; ihre Gewerkschaftskasse zur Unterstützung von Invaliden, Witwen und Waisen besass am 31. Dezember ein Kapital von rund 2860000 Mark.

Die Quecksilberwerke zu Idria in Kärnten werden jetzt durch fünf Schächte, dessen tiefster 287 m erreicht hat, und durch fünf Stollen abgebaut. Es sind dort 802 Arbeiter thätig. Unter diesen haben 355 Bergleute 45263 cbm massives Gestein abgebaut. In den aufbereiteten Erzen wird nach Probeentnahme zunächst die *Hg*-Menge nach Eschka ermittelt. Der Quecksilbergehalt der Erze, welcher früher 12 % betrug, ist in sehr merklicher Abnahme begriffen. Im Jahre 1880 fiel er schon bis unter 1 % und war bis Ende 1898 auf durchschnittlich 0,625 % gesunken. Die Verarbeitung der Erze besteht in einem oxydierenden Rösten, wobei der Schwefel als Schwefeldioxyd abgeht und das Quecksilber als solches abdestilliert. Als Oefen werden für die Verarbeitung des ärmeren Erzes mittlerer Korngrösse (40 bis 20 mm Durchmesser) Schachtöfen (Aermelöfen) benutzt, von denen die Hütte zehn besitzt. Das arme Erzklein ($<$ 20 mm Durchmesser) röstet man in Brennern ab, in denen das Röstgut über Hemmnisse automatisch niedergeht; auch Flammöfen finden Verwendung. Von ersteren Oefen sind drei, von letzteren vier Doppelflammöfen vorhanden. In einem ausserdem noch verfügbaren Ofen der zweiten Konstruktion werden die reicheren Stückerze abgeröstet. Alle diese Oefen sind mit Rücksicht auf die leichte Flüchtigkeit der Quecksilbererze ganz mit dichten Eisenmänteln versehen, deren Bodenplatten sich auf Pfeiler stützen.

In jedem der Aermelöfen kann man vier bis fünf Tonnen Röstgut gleichzeitig verarbeiten, wozu 0,5 cbm Holzkohle verbraucht werden. Während jeder der achtstündigen Schichten wird der Ofen dreimal beschickt und entleert; die zehn Oefen erfordern dazu acht Mann zum Aufgichten und sechs Mann zum Ausziehen der Rückstände. Im Jahre 1898 wurden in diesen Oefen 42230 Tonnen von einem Durchschnittsgehalte von 0,321 % in 9330 Schichten (zu acht Stunden) verarbeitet; auf einen Mann kommen daher pro Schicht 3,234 Tonnen Erz. Die Gesamtverhüttungskosten belaufen sich auf 2,63 Mk. pro Tonne Erz.

In den Röstöfen mit gehemmtem Falle des Röstgutes verarbeitet man in einer Achtstundenschicht 14,5 bis 15 Tonnen Erz mit 3,5 cbm Holzkohle. Diese Erzmenge wird in drei Gichten aufgegeben; die Rückstände werden viermal während der Schicht gezogen. Zur Bedienung der drei grossen Oefen sind drei Heizer, sechs Mann zum Aufgichten und vier Mann zum Ziehen der Rückstände thätig. Man verarbeitete in diesen Oefen im Jahre 1898 in 2047 Schichten (zu acht Stunden) 29893 Tonnen Erz mit durchschnittlich 0,562 % *Hg*; auf einen Mann kommen daher pro Schicht 3,258 Tonnen Erz. Die Gesamtkosten betrugen 3,44 Mk. pro Tonne Erz.

In dem kleinen Röstofen gleicher Konstruktion wurden in 817 achtstündigen Schichten 1797 Tonnen reicher Stückerze verarbeitet mit einem mittleren Gehalte von 6,632 %; per Mann und Schicht also 1,094 Tonnen. Die Gesamtverhüttungskosten kamen bei diesem Erze auf 8,20 Mk. pro Tonne.

In jedem der Doppelflammöfen röstet man bei viermaliger Beschickung 2,4 Tonnen Erz in einer Achtstundenschicht mit 1 cbm Holz ab. An Arbeit erfordert der Ofen zwei Heizer und einen Handlanger. In den drei Flammöfen wurden 1898 in 4202 Schichten 9799 Tonnen Erz mit durchschnittlich 0,773 % *Hg* verarbeitet. Jeder Mann setzte daher pro Schicht 1,668 Tonnen Erz durch. Die Gesamtverhüttungskosten beliefen sich bei diesen Oefen auf 6,75 Mk. per Tonne Erz.

1) Enthaltend: 46330 kg *Cu* und 147,05 kg *Ag*.
2) Enthaltend: 3279 kg *Cu* und 3304 kg *Ni*.

4846 Tonnen alter Röstrückstände der Hütte, welche noch 0,144 % *Hg* enthielten, wurden in einem Doppelflammofen in 2071 Schichten unter einem Gesamtkostenaufwande von 5,60 Mk. per Tonne verröstet.

Die Kondensationsanlage besteht aus mit Wasser berieselten Rohrsystemen, an welche sich geräumige Holzkammern anschliessen, aus denen nun die Gase durch einen Ventilator angesaugt und durch die sich daran schliessenden Rauchkondensatoren in den Schornstein gedrückt werden.

Der in diesen Verdichtungsapparaten sich niederschlagende Stupp wird nach Beimischung von Kalk gepresst; die noch sehr metallreichen Rückstände gehen in den Flammofenbetrieb zurück.

Die Gesamtmenge von Erzen, alten Rückständen und Stupp, welche im Jahre 1898 verarbeitet wurde, belief sich auf 89498 Tonnen. Per Tonne dieser Materialien betrugen die Verhüttungskosten 3,64 Mk.; auf 100 kg ausgebrachtes Quecksilber 68,40 Mk.

Ein Teil des Quecksilbers wird auf Zinnober verarbeitet, dessen Gesamtproduktion auf etwa 46000 kg jährlich kommt. Hiervon wird etwa die Hälfte auf trockenem, die andere Hälfte auf nassem Wege hergestellt und in 13 verschiedenen Farbentönen erhalten.

Die 220 in der Hütte beschäftigten Arbeiter wechseln monatlich, um Quecksilbervergiftung zu vermeiden; sie rekrutieren sich aus den Bergleuten und gehen nach einmonatlicher Thätigkeit wieder in den Bergwerks- und Aufbereitungsbetrieb zurück.

Die Gesamtarbeiterzahl des Werkes setzt sich aus 63 Aufsehern und 1248 Arbeitern zusammen. Die Leute bewohnen zum Teil eigene, zum Teil zum Werke gehörige Häuser. Die verheirateten Arbeiter erhalten meist auch ein oder mehrere Stücke Garten- und Ackerland zu mässigem Preise von der Werksdirektion in Pacht; auch wird ihnen auf Wunsch Getreide und Holz billig geliefert. Aerztliche Behandlung, Schulunterricht, auch Unterricht in Holzschnitzen, Papeteriearbeiten, Zeichnen, Musik und industriellen Beschäftigungen sind frei.

Von den Uranerzgruben und -Hütten zu Joachimsthal sind ausser Plänen der Erzgänge nur Erzproben und Uranpräparate ausgestellt. — Der Bergbau beschäftigt 180 Bergleute. Für die Personen- und Erzförderung sind nur zwei Schächte, einer von 415 m, ein zweiter von 533 m Tiefe vorhanden. Ein dritter Schacht von 322 m Tiefe dient nur zur Wetterführung. Zur Entwässerung des Bergwerks sind zwei Stollen von einer Gesamtlänge von 40000 m angelegt, aus denen das Wasser durch vier Pumpen von 60, 40, 25 und 25 PS gehoben wird; die Fördermaschine arbeitet mit 40 PS. Unter Tage sind 1540 m, über Tage 1300 m Eisenbahnen für die Förderung verfügbar. — Die durchschnittliche Jahresproduktion beträgt 45000 kg Uranerze; dieselben werden durch Handscheidung in ein Material von 55 % U_3O_8, ein armes Produkt von 7 % U_3O_8 und Nichthaltiges geschieden. Von diesen drei Produkten kann das reiche unmittelbar zur Verarbeitung auf Uranpräparate verwandt werden, während das Mittelprodukt durch nasse Aufbereitung in Stampfwerken und auf Rittingerschen Stossherden angereichert wird. Man konzentriert auf diese Weise bis 30000 kg Erzklein zu 3000 bis 4000 kg Schliech mit 20 bis 60 % U_3O_8. Das erste Stadium der Verarbeitung der Uranerze umfasst die Herstellung des hellgelben Uranoxydes Nr. I. Erz und Aufbereitungsprodukte von 40 bis 50 % U_3O_8 werden in einer Kugelmühle gemahlen, dann 15 Stunden lang ohne Zuschläge oxydierend geröstet, um Schwefel und Arsen zu entfernen und endlich nach Zusatz von Soda und Salpeter in Natriumuranat übergeführt zu werden. Ausser Uranoxyd und Natriumuranat enthält nun das Röstprodukt Vanadate, Molybdate, Wolframate und Arseniate; es wird von neuem gemahlen, das Pulver mit heissem Wasser ausgelaugt, wobei die Arseniate, Molybdate, Vanadate und Bismutate in Lösung gehen (Wolframat löst sich doch auch leicht!), während der Rückstand aus Natriumuranat, Uranoxyd und Verbindungen der Schwermetalle besteht. Der mit heissem Wasser nachgewaschene Rückstand wird nun einige Stunden lang mit konzentrierter Schwefelsäure und dann mit dem vorher erhaltenen Waschwasser gemischt, da dieses stets geringe Mengen von Uran in Lösung enthält.

Uran geht nun neben Sulfaten der übrigen Metalle als Sulfat in Lösung. Der Rückstand, welcher Kieselsäure, Eisenoxyd, Gips, Bleisulfat



und etwas Silbersulfat enthält, wird in Bottichfiltern gewaschen. In diesem Rückstand hat Herr Professor Curie-Paris die beiden neuen Elemente Polonium und Radium aufgefunden. Aus der Lösung wird das Silber mit Kochsalz gefällt, worauf nach Fortschaffen dieses Niederschlages das Uran' als ein Doppelsalz von Natrium-Uranyl-Karbonat mit Soda gebildet wird. Durch Erhitzen der Lösung bis zum Sieden fällt man nun das noch in Lösung befindliche Calciumkarbonat und Eisenoxyd, filtriert, erhitzt von neuem und neutralisiert mit Schwefelsäure. Unter Entwicklung von Kohlensäure fällt nun langsam das hellgelbe Natriumuranat aus, welches abfiltriert, gewaschen und getrocknet das Handelsprodukt „Uranoxyd-Natron, hellgelb, Nr. I" bildet; es enthält 80 bis 82 % $U_3 O_8$.

Die Herstellung eines zweiten Handelsproduktes „Uranoxyd-Natron, hellgelb, Nr. II" ist ähnlich derjenigen des Produktes Nr. 1, mit dem Unterschiede, dass man bei der Fällung des Uranates nicht ganz bis zur Neutralisation geht, den Schwefelsäurezusatz vielmehr bei einem durch Erfahrung erkennbarem Punkte unterbricht. Dieses Produkt enthält trocken 70 bis 72 % $U_3 O_8$.

„Rotes Uranoxyd-Natron" erhält man durch Lösen von Uranat Nr. I und Fällen der Lösung mit Natronlauge (Gehalt an $U_3 O_8$ = 80 bis 82 %).

„Hellgelbes Ammonium-Uranat" erhält man aus der gleichen Lösung durch Fällen mit Ammoniak (82 bis 85 % $U_3 O_8$).

„Uranoxyd-Natron, hochorange" erhält man durch scharfes Rösten des orangefarbigen Produktes (Gehalt 84 bis 87 % $U_8 O_8$).

„Uranoxyd-Kali, hochorange" stellt man durch Rösten des Ammon-Uranates mit Aetzkali dar. Das gewaschene, getrocknete und gemahlene Produkt enthält 82 bis 84 % $U_3 O_8$.

„Schwarzes Uranoxyd" wird durch Erhitzen des Ammonium-Uranates erhalten.

„Urannitrat" stellt man dar durch Calcination des Ammoniumuranates an der Luft und Lösen des entstehenden grünen Oxydes in verdünnter Salpetersäure. Die geklärte Lösung bringt man zur Krystallisation; das erhaltene Salz wird wiederholt umkrystallisiert.

Die Ausstellung des k. k. Finanzministeriums an Produkten der Salinen, Modellen, Geräten und Zeichnungen aus dem Salinenbetriebe, verdient ebenfalls die grösste Beachtung[1]). In den altbekannten österreichischen Salinen, z. B. Wieliczka in Böhmen (Steinsalz), in den Oberösterreicher, Tiroler, Steiermärker, Salzburger und dalmatischen Salinen (Stein- und Sudsalz) und endlich in Seesalzsalinen Dalmatiens und der Küstenländer kommen ja alle Gewinnungsarten des Salzes zur Ausführung und sind endlich auch einige Versuche der elektrolytischen Verarbeitung der Salze von Erfolg gekrönt. Letztere fanden allerdings auf der Ausstellung Oesterreichs keine Berücksichtigung. Ueber die Salzproduktion selbst giebt der offizielle österreichische Katalog folgende Zahlen:

Steinsalz	45270900 kg,
Sudsalz	173068600 „
Seesalz	45361900 „
Industriesalz . . .	67382800 „

Das Braunkohlenbecken von Brüx in Böhmen. In den Stadtgebieten von Dux, Brüx

1) Vergl. von Buschmann: Das Salz, dessen Produktion, Vertrieb und Verwendung in Oesterreich. Wien 1898.

	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898
Jährliche Förderung in 1000 Tonnen . .	462,9	443,0	472,6	632,8	756,6	741,7	827,3	821,7	840,7	826,5
Zahl der beschäftigten Arbeiter	671	678	749	1005	1114	1138	1083	1082	1085	1085
Summe der jährlich gezahlten Löhne in 1000 Mark	542	599	595	810	923,5	910,4	866,4	865,6	868	868
Durchschnitts-Tagelohn eines Bergmannes bei Zehnstundenschicht	3,61	3,68	3,63	3,53	3,71	3,76	3,85	3,94	4,08	4,11
Durchschnitts-Tagelohn der Arbeiter aller Kategorien bei Zehnstundenschicht	2,67	2,74	2,78	2,75	2,87	2,89	3,01	3,07	3,12	3,16
Durchschnittsleistung eines Bergmannes in Tonnen pro Zehnstundenschicht . . .	5,60	5,80	5,06	4,62	5,02	4,90	5,42	5,48	5,82	5,62
Durchschnittsleistung der Arbeiter sämtlicher Kategorien pro Zehnstundenschicht	2,28	2,15	2,22	2,15	2,36	2,25	2,59	2,53	2,54	2,51

und Komotau besitzt Oesterreich bekanntlich eines der mächtigsten Braunkohlenlager. Es wird auf eine Mächtigkeit von 43753000 cbm geschätzt, wovon bisher 2473000 cbm abgebaut worden sind. An Ausstellungsobjekten sind vertreten: Modell einer Drahtseilbahn in der Grube Julius III, Modell der Förderung und Aufbereitung, Zeche Julius III, Modell der Schiebebühne zum Rangieren. Aus den 4,5 bis 10 m mächtigen Flözen wird bekanntlich eine Kohle von ausserordentlicher Reinheit gefördert, und hatte das Förderquantum im Jahre 1898 eine Höhe von 826550 Tonnen erreicht. Von grossem Interesse sind die in der von Ernstschen Broschüre gegebenen Daten (vergl. Tabelle Seite 91).

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

ANALYSE.

Ueber die elektrolytische Fällung von Wismut. Dmitry Balachowsky. Comptes rendus 131, 179—182 (1900). Für die quantitative Fällung von Wismut stellt Verf. folgende Bedingungen auf. 1. Schwach saure Lösung. 2. Abwesenheit grösserer Mengen von Cl, Br oder J. 3. Schwache Stromdichte (höchstens 0,06 Amp. pro Quadratdecimeter). 4. Matte Elektrode. 5. Zusatz von Harnstoff oder Aldehyd. Wählt man die Stromdichte zu gross, so oxydiert sich das Metall leicht, während es bei richtiger Stromdichte völlig oxydfrei bleibt. Eine grössere Anzahl Analysenbelege zeigt die Brauchbarkeit der Methode:

1. 10 Versuche: 0,6 bis 1,07 g $Bi_2(SO_4)_3$, 5 bis 7 ccm HNO_3, 150 ccm H_2O, 3,5 bis 5 g $CO(NH_2)_2$, $t = 60$ bis 70^0, 1,7 bis 2 Volt, $ND_{100} = 0,04$ bis 0,06, Zeitdauer 6 bis 10 Std. gaben Fehler zwischen $-0,7$ und $+0,7$ %, sowohl in einer reinen, als auch in einer verkupferten Platinschale. 2. 0,6 bis 1 g $Bi_2(SO_4)_3$, 5 bis 7 ccm HNO_3, 120 ccm H_2O, 8 bis 10 ccm $CHOH$ oder CH_3COH bei gleicher Spannung, Stromstärke und Temperatur ergaben ebenso gute Resultate. 3. 1 bis 1,5 g $Bi(NO_3)_3$ 5 H_2O, 5 ccm HNO_3, 120 ccm H_2O, 15 ccm $HCOH$ oder CH_3COH ergaben bei gleicher Temperatur, Spannung und Stromdichte in 6 bis 10 Stunden Fehler von $+1,5$ bis $-0,75$ %. H. D.

METALLE.

Ueber die Reduktion von Wolframoxyden durch Zink; Darstellung von reinem Wolfram. M. Delépine. Comptes rendus 131, 184—186 (1900). Verf. erhitzte Zinkpulver mit Wolframoxyd zur Rotglut im Holzkohlenfeuer, bis das Zink nicht mehr destillierte, und erhielt eine Schmelze von Wolfram, Zinkoxyd und etwas Wolframoxyd. Das Zinkoxyd lässt sich leicht mit verdünnter Salzsäure, das Wolframoxyd mit Natronlauge auswaschen, so dass ein Metall von 99,8 bis 99,9 % Wolfram übrig bleibt. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7. richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 9. 30. August 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung.)

Ungarn.

Die ungarische Mineralindustrie ist gleich der österreichischen, an deren Ausstellung sie sich anschliesst, in durchaus würdiger Weise vertreten. Am auffallendsten macht sich die Entwicklung der Eisenindustrie bemerkbar.

Der alte Goldbergbau des ehemaligen Transylvanien beansprucht noch immer reges Interesse. Die goldführenden Gegenden erstrecken sich vom Süden des Gebirges, welches ehemals die Grenze zwischen Transylvanien und Ungarn bildete, bis zum Aranyos[1]). Die goldführenden Schichten lagern fast überall in Eruptivgesteinen, zuweilen in krystallinischen Schiefern und Sandsteinen. Das Gold tritt hier sowohl gediegen, wie in Telluriden und Sulfiden auf. Telluride finden sich besonders bei Nagyag, seltener bei Offenbanya; gediegenes Gold tritt bei Verespatak, Bucsum, Kajanell und Herczegany auf. Der Abbau beschäftigt 130 Gewerkschaften; goldführende Pyrite werden in der Gegend von Nagybanya in den Bergwerken von Kereszthegy, Veresviz und Kapnikbanya gewonnen; in Veresviz ist auch gediegenes Gold gefunden. Goldführende Silber-, Blei- und Kupfererze werden in den Bergwerksbezirken von Schemnitz und Kremnitz, in Oberungarn und von Nagybanya gefördert.

Galmei wird auf den Gebieten der Stadt Jolsra und der Gemeinden Sumjacz, Pelsöcz, Ardo und Ochtina gewonnen.

Zinkblende liefern als Nebenprodukte die Bergwerke von Budfala, Felsöbanya, Kapnikbanya, O-Radna und einige Werke des Nagybany-Bezirkes.

Zinnober tritt in einigen Schwarzkupferadern bei Zavadka, Poracs, Dobsina, Also-Sajo und Valea-Doszulsy auf.

[1]) Vergl. Spezial-Katalog für Ungarn, vom k. Ung. Kommissariat der Weltausstellung 1900, Paris.

Vor einiger Zeit ist auch ein Molybdän und Cadmium führendes Wismutglanzlager bei Rezbanya in Abbau genommen; ebenso die Kobalt- und Nickelerze des Gömör Szepes-Gebirges bei Dobsina.

Sulfidische Antimonerze werden bei Majurka durch ein fiskalisches Werk, bei Dubrava und Kiraly-Lubelta durch Privatunternehmer (J. M. Miller & Co. in Banya) gefördert.

Schwefelkies liefert eine grosse Zahl von Gewerkschaften in bedeutenden Mengen aus Bergwerken bei Szomolnok, Zabatna, Borsabanya, Czajla, Pernek, Bazin, Uj-Moldava.

Die Eisenerzlager lassen sich in fünf Gruppen zusammenfassen:

1. Becken der Flüsse Hernad, Sajo, Garam und Vaj.
2. Ostungarn, galizische Grenze.
3. Südosten des Komitates Bihar und Norden des Komitates Arad.
4. Becken von Temes und der drei Körös.
5. Transylvanien.

Da die Erze meist an Ort und Stelle verschmolzen werden, so kommen wir auf Produktionsziffern bei Besprechung der Metallurgie zurück.

Der Salinenbetrieb Ungarns ist in Händen des Staates. Das Land besitzt im Komitate Maramaros und in Transylvanien unerschöpfliche Salzlager. Die Produktion belief sich im Jahre 1898 auf etwa 180000 Tonnen.

Die Kohlenindustrie ist eine der jüngsten Ungarns, hat sich aber während der letzten Jahre ungewöhnlich schnell entwickelt; es arbeiten 14 grössere und 98 kleinere Gewerkschaften. Die Produktion an Stein- und Braunkohlen ist im Jahre 1898 auf rund 5300000 Tonnen angewachsen.

Deutschland.

Mit Bergwerksprodukten ist Deutschland auf der Ausstellung nur sehr wenig vertreten. Die Sammelausstellung der Bernsteinindustrie

13

macht mehr den Eindruck einer kunstgewerblichen wie einer montanistischen Sammlung; für den Chemiker ist sie von geringem Interesse. Wichtiger ist die in der chemischen Abteilung untergebrachte Ausstellung des Verkaufssyndikats der deutschen Kaliwerke. Die Erz- und Kohlenbergwerke fehlen aber, mit Ausnahme der Gewerkschaft schlesischer Nickelwerke, vollständig.

Es liegt uns gewiss fern, den deutschen Berg- und Hüttenwerken einen Vorwurf wegen ihres Ausbleibens machen zu wollen: sie werden ausser der in Vorbereitung begriffenen Düsseldorfer Ausstellung noch manche andere Gründe dafür gehabt haben. Es wird uns überhaupt schwer, bei dem bewunderungswürdigen Geschick, mit welchem das deutsche Reichskommissariat für eine würdige Vertretung Deutschlands in fast allen Industriegebieten auf der diesjährigen Ausstellung gesorgt hat, einen Tadel aussprechen zu müssen, aber in dem Artikel über den deutschen Bergbau in dem amtlichen Kataloge der Ausstellung des Deutschen Reiches liegt doch eine Arbeit vor, welche von dem allen deutschen Leistungen einmütig gespendeten Lobe auszuschliessen ist. Gerade die schwache Vertretung des deutschen Bergbaues in Paris hätte dem Verfasser, Herrn Bergmeister Engel, Veranlassung geben müssen, in seinem Leitartikel ein übersichtliches und vollständiges Bild der deutschen Montanindustrie zu bieten. Mehr Worte, wie er gebraucht hat, wären nicht nötig gewesen, um mit Hilfe einiger, jedem leicht zugänglicher Zahlen die Bedeutung des deutschen Bergbaues in das rechte Licht zu stellen. So spricht er nur von Kohlen, Eisenerzen und Kalisalzen; und so interessant die über diese Produkte herangezogenen Citate auch sein mögen, so sehr muss es jeden, der Deutschlands Bergwerksverhältnisse auch nur oberflächlich kennt, befremden, dass Kupfer-, Blei-, Zink- und andere Erze ganz unerwähnt geblieben sind; selbst wenn dem Werte nach, wie die folgende, aus dem Engelschen Berichte entnommene Tabelle zeigt, diese Produkte gegenüber den anderen stark zurücktreten.

	Gesamtwert der Bergwerkserzeugnisse in Millionen Mark	Davon Wert der Steinkohlen %	Braunkohlen %	Eisenerze %	Kalisalze %	Also Wert der Spalten 3 bis 6 von Spalte 2 %
1	2	3	4	5	6	7
1871	314	69,5	8,3	9,8	1,1	88,7
1880	376	65,4	9,8	9,2	1,8	86,2
1890	726	74,1	6,9	6,6	2,3	89,9
1895	706	76,3	8,2	5,8	3,0	93,3
1896	787	75,3	7,8	6,5	3,2	92,8
1897	859	75,6	7,7	7,0	3,0	93,3
1898	928	76,6	7,9	5,4	3,6	93,5

Von dem Versuche, ein Bild der Entwicklung des deutschen Bergbaues im 19. Jahrhundert zu entwerfen, hat der Herr Berichterstatter absehen müssen, da über die deutsche Bergwerksproduktion und deren Wert vergleichsfähige Ziffern erst etwa seit der Entstehung des Deutschen Reiches vorliegen; er entnimmt dagegen der Festschrift zum hundertjährigen Bestehen des Dortmunder Oberbergamtes (1892) folgende interessante Tabelle über die Entwicklung des dortigen Kohlenbergbaues:

Im Jahre	Anzahl der Werke	Menge der Förderung in 1000 Tonnen	Wert der Förderung in 1000 Mark	Belegschaft
1792	154	177	684	1357
1800	158	231	1039	1546
1830	172	571	3368	4457
1850	198	1666	10385	12741
1870	120	11813	67626	51391
1890	177	35469	282442	127794
1898	168	51002	373036	191846

Die oben bereits erwähnte Ausstellung des Verkaufssyndikates deutscher Kaliwerke gehört zu den hervorragendsten dieser Art. Neben einem, die Wände eines Schachtes darstellenden Salzblocke steht die lebensgrosse Bronzefigur eines Bergmannes, zwei oberhalb des Salzblockes angeordneten, Wissenschaft und Technik darstellenden Figuren einen Klumpen Salz reichend.

Auf einem Gesimse des Blockes stehen in ausgesuchten Exemplaren in Gläsern auf patinierten Bronzefüssen die verschiedenen Salzarten deutscher Kalisalzbergwerke. Die Jahresförderung der Kaliwerke betrug:

Im Jahre	Steinsalz, Kochsalz dz	Kalisalze: Carnallit und Berg-Kieserit dz	Kalisalze: Kainit und Sylvinit dz
1861	403146	22930	—
1865	450274	877457	13139
1870	520183	2682963	203008
1875	777055	4987420	241908
1880	1181709	5291049	1394238
1885	2120821	6566794	2723695
1890	3022052	8454770	4337875
1895	2594241	7859563	7456293
1898	2915910	9934426	12148858
1899	3103775	13200139	11638484

Erzeugnisse der Bergwerke, Salinen und Hütten im Deutschen Reiche und in Luxemburg.

Arten der Erzeugnisse	Werke, welche für 1899 berichtet haben: Gewinnung dieser Werke im Jahre 1899		Werke, welche für 1899 berichtet haben: Gewinnung derselben Werke (sofern sie 1898 bestanden) im Jahre 1898		Gewinnung der Werke, welche für 1899 noch nicht berichtet haben, im Jahre 1898	
	Menge Tonnen	Wert Mk.	Menge Tonnen	Wert Mk.	Menge Tonnen	Wert Mk.
I. Bergwerks-Förderung.						
Steinkohlen	101621866	789632229	96309652	710232676	—	—
Braunkohlen	34202561	78375215	31648898	73380148	—	—
Graphit	—	—	—	—	4593	391664
Asphalt	74770	520941	67649	416338	—	—
Erdöl	27027	1577456	25989	1578208	—	—
Steinsalz	861123	3820731	807792	3389112	—	—
Kainit	1108154	15354278	1103643	15343425	—	—
Andere Kalisalze	1392247	16854943	1105212	14306817	—	—
Bittersalze	2033	16731	2444	21108	—	—
Borazit	184	35339	230	42985	—	—
Eisenerze	17989665	70157833	15901263	60824877	—	—
Zinkerze	664536	35419792	641706	22047276		—
Bleierze	144370	14111685	149311	13112565	—	—
Kupfererze	733619	20868551	702781	19684607	—	—
Silber- und Golderze	13506	1918897	14702	1882575	—	—
Zinnerze	72	40020	51	14202	—	—
Kobalt-, Nickel- und Wismuterze	1270	534383	3157	554251	—	—
Uran- und Wolframerze	50	51771	51	46519	—	—
Manganerze	61329	711265	43354	447145	—	—
Arsenikerze	3830	244583	3527	207992	-	—
Schwefelkies	144602	1036734	136849	970452	—	—
Sonstige Vitriol- und Alaunerze	533	3478	188	1128	—	—
II. Salze aus wässeriger Lösung.						
Kochsalz (Chlornatrium)	571104	12075361	565683	12465520	—	—
Chlorkalium	207506	27204841	191347	25540882	—	—
Chlormagnesium	21369	325155	19819	291022	—	—
Glaubersalz	69216	1768731	69111	1810037	—	—
Schwefelsaures Kali	26103	4110237	18853	3053588	—	—
Schwefelsaure Kali-Magnesia	9765	780252	13982	1037939	—	—
Schwefelsaure Magnesia	39540	593757	30295	490669	—	—
Schwefelsaure Thonerde	37693	2275645	35366	2259808	—	—
Alaun	3340	298367	4069	364344	—	—
III. Hüttenerzeugnisse.						
Holzkohlen-Roheisen	10321	1101250	10202	1063420	—	—
Steinkohlen- und Koks-Roheisen, sowie aus gemischten Brennstoffen	8132811	454716600	7302564	377688452	—	—
Zink (Blockzink)	153155	72951364	154867	58833835	—	—
Blockblei	129225	37260318	132742	34222425	—	—
Kaufglätte	3562	1083047	3857	1061985	-	—
Hammergares Block- und Rosettenkupfer	34626	50071091	30695	32728407	—	—
Schwarzkupfer u. Kupferstein zum Verkauf	103	21099	62	8679	—	—
Silber (Reinmetall)	kg 467593	37831865	kg 480578	38156646	—	—
Gold (Reinmetall)	kg 2605	7251715	kg 2847	7913410	—	—
Nickel und nickelhaltige Nebenprodukte, Blaufarbenwerkprodukte, Wismut (Metall) und Uranpräparate	1747	6223826	1692	5868620	—	—
Cadmium	kg 13608	85344	kg 14943	124650	—	—
Zinn (Handelsware)	1481	3483213	993	1489011	—	—
Antimon und Mangan	3149	1736359	2711	1211569	—	—
Quecksilber und Selen	kg 2657	15949	kg 4182	21230	—	—
Arsenikalien	2423	1068643	2679	1014494	—	—
Schwefel	1663	143613	1954	172668	—	—
Englische Schwefelsäure	813141	21949684	754151	19706867	—	—
Rauchendes Vitriolöl	19526	897608	14092	641505	—	—
Eisenvitriol	10931	155083	10422	166765	—	—
Kupfervitriol	5142	1842872	4352	1426160	—	—
Gemischtes Vitriol	212	35579	176	27964	—	—
Zinkvitriol	6757	410455	5778	350938	324	14460
Zinksalz und Nickelvitriol	163	136244	195	145544	—	—
Farbenerden	3351	388088	3031	364611	—	—



Auf die deutsche Kalisalzindustrie werden wir bei Besprechung der chemischen Ausstellung zurückzukommen Gelegenheit haben. Wir ergänzen die Angaben des deutschen Kataloges noch durch die vorstehende Tabelle (S. 95) aus den statistischen Vierteljahresheften.

Von den übrigen europäischen Ländern waren noch mit mineralogischen Ausstellungen vertreten:

Bosnien

mit Kupfer-, Quecksilber-, Eisen-, Chrom- und Manganerzen der Bergwerke zu Maskara, Sinjako Cevljanovic-Vogoska und Dubostica, sowie mit Chrompräparaten der Ersten Bosnischen Ammoniaksodafabrik zu Lukavac, Calciumcarbid der Société Anonyme d'Électricité de Bosnie zu Jazce und Salinenprodukten der staatlichen Salinen zu DL. Tuzla;

Griechenland

mit Blei-, Zink-, Kupfererzen und Hüttenprodukten der Compagnie Française des Mines de Laurium;

Italien, Portugal und Spanien

ebenfalls mit zum Teil sehr reichhaltigen Erzsammlungen, Skizzen und Modellen; doch war von den Beamten aller dieser zuletzt genannten Länder keine irgendwie befriedigende Auskunft zu erlangen; auch Zuschriften an die betreffenden Kommissariate blieben unbeantwortet.

Abgesehen von den bereits berücksichtigten französischen und englischen Kolonieen haben wir von den aussereuropäischen Ländern hauptsächlich zwei zu berücksichtigen:

Afrika.

Die Südafrikanische Republik Transvaal.

Trotz der ungünstigen Verhältnisse, in denen sich dieses Land des Krieges wegen befindet, hat es, ausser Frankreich, dessen hervorragendere Bergwerksgesellschaften unterhalb der Trocaderogärten in vollständigen Schacht- und Stollenbauten die wichtigsten bergmännischen Arbeiten in anschaulichster Weise zur Darstellung gebracht haben, die beste Ausstellung auf dem Gebiete des Bergbaues und der Verarbeitung der Erze aufgestellt. Der Golderzgrubenbetrieb ist in mehreren weit verzweigten Stollen in natürlicher Grösse dargestellt, und schliesst sich daran auch gleich die Verarbeitung der Erze durch Amalgamation und nach dem Cyanidverfahren. Unter den ausgestellten Mineralien sind hervorzuheben: ältere Granite und krystallinische Schiefer mit Quarziten, schiefrigen Dolomiten und Kalksteinen, Eruptivgesteinen (Diabas, Porphyr, Labrador), zinnhaltigem Pegmatit und verschiedenen Kupfer und Gold führenden Mineralien; die Mineralien des bekannten „Witwatersrand"; die Mineralien des sogen. „Black Reef", zusammenhangslose Ablagerungen auf den älteren Formationen von thonigen Quarziten, Konglomeraten, Grauwacke und Argiliten, welch letztere in einem Gold führenden Quarzgange in dem Distrikte Pretoria das sogen. „Kromdraal Reef" bilden; Dolomite; die Mineralien des Pretoria-Distriktes: Argilite, magnetithaltige und Gold führende Quarzite, Grauwacke und andere; rote Granite, Syenit, Porphyr und dergl.; Diamant führende Gesteine; Kieselgur, Antimonit, Pyrite, Schwerspat, Krokoït, Monazit, Scheelit.

Amerika.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Die Vereinigten Staaten haben eine der reichhaltigsten und interessantesten Ausstellungen nutzbarer Mineralien nach Paris geschickt. Gediegene Edelmetalle, Erze der wichtigsten anderen Metalle sind in so reicher Auswahl vertreten, dass man mit der Beantwortung der Frage: „Was ist nicht vorhanden?" am leichtesten über einen Bericht über den Mineralreichtum dieses Landes hinwegkommen könnte. An Hand der vorhandenen Ausstellungsobjekte über die Erzlagerstätten der Vereinigten Staaten zu berichten, würde bei dem lebhaften Besuche, dessen sich diese Sammlung zu erfreuen hat, eine überaus schwierige Aufgabe sein; ein Katalog oder eine andere, Auskunft erteilende Veröffentlichung war jedoch trotz mehrfacher Anfragen, zuletzt anfangs August, von dem amerikanischen Kommissariate nicht zu erhalten; doch kommt uns zu rechter Zeit der verdienstvolle amerikanische Statistiker des Berg- und Hüttenwesens, Herr R. P. Rothwell, mit dem VIII. Bande seiner Mineral Industries zu Hilfe, der wir das folgende übersichtliche und lehrreiche Bild über die Mineral-Industrieen der Vereinigten Staaten entnehmen (s. die Tabellen auf S. 97 und 98).

Die Abkürzungen bedeuten:

Sh. T. = k. T. kurze Tonne = 2000 engl. Pfd. L. T. = lange Tonne = 2240 engl. Pfd. M. T.



= metrische Tonne = 2204 engl. Pfd. = 1000 kg. Lb. = Pfd. Bbls. = Fass. Oz. = Unzen. a = Ausgenommen wo anders bezeichnet, b = nicht aufgezählt, c = Menge oder Wert des rohen Minerales, d = teilweise geschätzt, e = geschätzt, f = Menge als Nebenprodukt gewonnen, g = Fässer von 300 Pfd., h = Fässer von 400 Pfd., i = einschliesslich manganhaltiges Eisenerz, j = Wert per Quadrat, d. h. von 100 Quadratfuss gelegt, die Gewichte sind berechnet nach der Annahme, dass 3 Quadrate annähernd 2000 Pfd. wiegen, k = Kilogramm, l = auf 66° B. berechnet, m = durchschnittlicher Marktpreis in New York, n = Nennwert, o = Wert vor der Zerkleinerung,

Erze und Mineralprodukte.

Nummer	Produkt	Bezeichnung des landesüblichen Maasses	1898 Menge in handelsüblichem Maasse	1898 Menge in metr. Tonnen	1898 Wert am Produktionsorte Doll. im ganzen	1898 Wert per metr. Tonne	1899 Menge in handelsüblichem Maasse	1899 Menge in metr. Tonnen	1899 Wert am Produktionsorte Doll. im ganzen	1899 Wert per metr. Tonne
1	Asbest	Sh. T.	885	803	13 425	16,72	912	827	13 860	16,76
2	Asphalt	Sh. T.	25 690	23 306	482 175	20,69	15 060	13 662	308 130	22,55
3	Asphaltischer Kalkstein	Sh. T.	14 099	12 791	70 495	5,51	10 378	9 415	54 422	5,78
4	Bituminöser Sandstein	Sh T.	49 536	44 938	146 275	3,26	42 104	40 646	123 229	3,03
5	Schwerspat	Sh. T.	28 247	25 626	112 988	4,41	32 636	29 607	137 071	4,63
6	Bauxit	L. T.	26 791	27 220	66 978	2,46	36 813	37 402	101 235	2,71
7	Boratkalk	Sh. T.	15 335	13 911	306 700	n 22,05	24 068	21 834	505 428	n 23,15
8	Brom	Lb.	486 978	221	136 354	617,19	433 003	196	125 571	640,67
9	Cement, nat. hydr.	g Bbls.	8 161 078	1 110 552	3 819 995	3,44	10 186 447	1 386 163	5 183 500	3,74
10	„ Portland	h Bbls.	3 584 586	630 383	6 168 106	9,48	5 805 620	1 053 365	10 441 431	9,91
11	Chromerz	L. T.	100	102	1 000	9,84	100	102	1 000	9,84
12	Thonwaren	—	—	—	59 379 874	—	—	—	74 064 628	—
13	Kohle, Anthracit-	Sh. T.	52 848 605	47 943 940	81 445 937	1,70	60 577 398	54 955 455	103 648 780	1,89
14	„ Gas- und Flamm-	Sh. T.	165 435 386	150 082 000	129 039 154	0,86	191 501 350	173 728 885	172 406 679	0,99
15	„ Cannel	Sh. T	49 889	45 259	134 700	2,98	36 639	33 239	91 597	2,76
16	Kobaltoxyd	Lb.	9 640	k 4 373	15 424	k 3,53	10 200	k 4 627	15 810	k 3,42
17	Kupfervitriol	Lb.	55 119 361	25 002	m 1 879 570	75,18	67 903 370	30 801	m 3 530 975	114,64
18	Corund	Sh. T.	786	713	63 630	89,24	970	8[illegible]0	78 570	89,28
19	Smirgel	Sh. T.	2 956	2 682	143 800	53,62	3 000	2 722	150 000	55,11
20	Feldspat	L. T.	21 350	21 692	107 147	4,94	26 968	27 399	137 866	5,03
21	Flussspat	Sh. T.	12 145	11 018	86 985	7,89	24 030	21 800	152 655	7,00
22	Walkerde	Sh. T.	15 553	14 110	87 365	6,19	13 620	12 3[illegible]6	81 900	6,63
23	Granat	Sh. T.	2 882	2 615	82 930	31,71	2 565	2 327	72 672	31,23
24	Grahamit	Sh. T.	2 675	2 427	80 250	n 33,07	3 150	2 858	97 650	n 34,17
25	Graphit, kryst.	Lb.	1 647 679	k 747 382	82 385	k 0,11	3 632 608	k 1 647 740	145 304	k 0,09
26	„ amorph	Sh. T.	1 200	1 089	11 400	10,47	1 030	934	8 240	8,82
27	Gips	Sh. T.	314 865	285 644	864 415	3,03	372 285	337 735	1 109 286	3,28
28	Eisenerz	L. T.	20 655 865	20 986 359	37 593 674	1,79	25 341 000	25 746 456	58 284 300	2,26
29	Lepidolit	Sh. T.	5	5	181	36,20	124	112	4 600	41,07
30	Magnesit	Sh T.	2 355	2 136	9 420	4,41	2 000	1 814	7 600	4,19
31	Manganerz	L T.	187 782	190 787	416 627	2,18	143 256	145 548	306 476	2,10
32	Glimmer, in Pulver	Sh. T.	3 529	3 201	o 39 837	12,44	6 917	6 275	o 50 956	8 12
33	„ in Platten	Lb.	110 918	k 50 317	92 232	k 1,83	97 586	k 44 265	76 926	k 1,74
34	Molybdänit	Sh. T.	8	7	400	57,14	18	16	900	56,25
35	Monazit	Lb.	150 000	68	7 500	110,23	330 000	150	18 480	123,20
36	Naturgas	—	—	—	e 10 500 000	—	—	—	e 11 500 000	—
37	Ocher	Sh. T.	41 950	38 057	461 450	n 12,13	42 286	38 362	465 146	n 12,13
38	Petroleum, roh	y Bbls.	55 499 875	7 764 713	41 542 906	5,74	57 234 304	8 007 368	64 143 890	8,01
39	Phosphate	L. T.	1 257 645	1 277 767	4 355 025	3,41	1 823 391	1 852 565	7 031 785	3,80
40	Edelsteine	—	—	—	e 125 000	—	—	—	e 175 000	—
41	Pyrit	L T.	191 160	194 219	589 329	3,03	178 408	181 263	583 323	3,22
42	Salz	Bbls.	18 756 394	2 382 197	4 753 664	2,00	19 861 948	2 522 610	5 437 941	2,16
43	Silikasteine	M.	33 449	—	590 254	—	45 000	—	850 000	—
44	Diatomische Erde (?)	Sh. T.	1 392	1 263	11 002	8,71	1 136	1 031	8 216	7,27
45	Feuerstein	Sh. T.	20 593	18 682	47 333	2,53	21 305	22 049	56 481	2,56
46	Sand	L. T.	e 800 000	812 800	e 1 178 560	1,45	e 850 000	863 600	e 1 338 580	1,55
47	Bimstein	Sh. T.	144	131	720	n 5,51	340	308	1 700	n 5,52
48	Schleifsteine	Sh. T.	38 850	35 253	438 675	12,44	43 959	39 879	501 985	12,59
49	Mühlsteine	—	—	—	107 990	—	—	—	115 220	—
50	Tripel	Sh. T.	1 865	1 692	3 367	1,99	2 102	1 907	4 729	2,48
51	Dachschiefer	Sq'es.	1 041 632	314 888	2 777 996	j 2,67	1 098 374	332 146	3 055 988	j 2,75
52	Schieferwaren	—	—	—	528 856	—	—	—	540 434	—
53	Schieferfarben	Sh. T.	7 886	7 154	70 671	9,88	4 911	4 455	50 338	11,30
54	Seifenstein	Sh. T.	18 862	17 111	158 635	9,27	20 011	18 153	189 504	10,44
55	Soda, natürliche	Sh. T.	7 150	6 486	94 650	14,59	10 500	9 526	152 2[illegible]0	15,98
56	Bausteine	—	—	—	e 35 404 900	—	—	—	e 38 797 487	—
57	Kalkstein	L. T.	5 275 819	5 360 232	2 304 900	0,43	6 707 435	6 814 745	3 475 525	0,51
58	Lithographische Steine	Sh. T.	112	102	2 240	n 21,96	40	36	2 000	55,56
59	Cölestin	Sh. T.	2	2	10	n 5,55	—	—	—	—
60	Schwefel	L T	2 726	2 770	59 754	m 21,57	1 565	1 590	33 585	m 21,12
61	Schwefelsäure	Sh T.	47 558	43 144	970 183	m 22,49	59 572	54 043	2 328 456	m 24,59
62	Kalk, gewöhnlicher	Sh. T.	9 112	8 266	78 645	9,51	6 671	6 052	51 763	8,55
63	„ faseriger	Sh. T.	54 807	19 721	285 759	5,75	57 120	51 819	272 595	5,26
64	Wolframerz	L. T.	78 865	80 130	17 398	217,12	168	171	n 33 600	196,49
65	Uranerz	Sh T.	33	30	16 500	550,00	43	39	21 500	551,28
66	Wolfenit	Sh. T.	12	11	144	13,09	b	b	b	b
67	Zinkvitriol	Sh. T.	145	132	4 640	35,15	528	479	21 648	n 45,19
68	Zinkerz, exportiert	Sh T.	11 782	10 688	299 870	28,06	28 220	25 601	725 944	28,36
69	Zinkweiss	Sh. T.	32 747	29 708	2 226 796	71,96	39 663	35 982	3 331 692	92,01
70	Verschiedene nicht spezifizierte Produkte		—	—	5 000 000	—	—	—	5 000 000	—
	Im ganzen	—	—	—	440 997 150	—	—	—	580 836 032	—



Metalle.

Nummer	Produkt	Bezeichnung des landesüblichen Maasses	1898 Menge in handelsüblichem Maasse	1898 Menge in metr. Tonnen	1898 Wert am Produktionsorte Doll. im ganzen	1898 Wert am Produktionsorte Doll. per metr. Tonne	1899 Menge in handelsüblichem Maasse	1899 Menge in metr. Tonnen	1899 Wert am Produktionsorte Doll. im ganzen	1899 Wert am Produktionsorte Doll. per metr. Tonne
71	Aluminium	Lb.	5 200 000	k 2 358 705	m 1 690 000	k 0 72	6 500 000	k 2 948 381	m 2 112 500	k 0,72
72	Antimon	Lb.	2 000 000	907	165 000	181,92	2 500 000	1 137	241 250	212,18
73	Kupfer	Lb.	535 900 232	243 083	t 63 129 047	259,70	581 319 091	263 685	100 916 994	t 382,72
74	Ferromangan	L. T.	213 769	217 189	v 10 474 681	48,23	219 768	223 284	v 18 3[illegible]0 628	82,19
75	Ferromolybdän	Lb.	2 100	—	1 050	1102,30	6 060	2,7	3 000	1102,30
76	Gold	Oz. w	3 148 642	k 97 933	65 082 430	k 664,60	3 391 196	k 105 471	70 096 021	k 664,60
77	Roheisen	L. T.	11 560 165	11 745 128	v 110 168 372	9,38	13 400 735	13 615 350	v 234 725 754	17,21
78	Iridium	Oz w	8,5	—	255	—	5,6	—	165	—
79	Blei	Sh T.	228 175	207 271	m 17 272 710	83,33	217 085	196 938	m 19 407 399	98,55
80	Molybdän	Lb.	9 550	k 4 332	11 937	k 2,76	30 000	k 13 608	37 500	k 2.76
81	Nickel	Lb.	11 145	k 5 055,3	m 3 845	k 0,76	22 500	k 10 205,9	m 8 156	k 0,80
82	Platin	Oz. w	300	k 9,3	3 837	k 411,25	—	—	—	—
83	Quecksilber	Fl'sks	30 493	1 058	1 109 945	1049,09	28 879	993	1 155 160	1163,30
84	Silber	Oz.	10 755 032	k 1 765 265	33 065 482	mk 18,73	57 126 834	1 776 829	34 636 178	mk 19.16
85	Wolfram	Lb.	33 200	k 15 059	43 160	k 2,87	e 45 000	k 20 412	n 54 000	k 2.87
86	Zink	Sh. T.	114 104	103 514	10 429 106	m 100,75	129 675	117 644	14 912 625	m 126,76
	Im ganzen	—	—	—	312 650 857	—	—	—	496 057 320	—

Chemische Produkte.

Nummer	Produkt	Bezeichnung des landesüblichen Maasses	1898 Menge in handelsüblichem Maasse	1898 Menge in metr. Tonnen	1898 Wert am Produktionsorte Doll. im ganzen	1898 Wert am Produktionsorte Doll. per metr. Tonne	1899 Menge in handelsüblichem Maasse	1899 Menge in metr. Tonnen	1899 Wert am Produktionsorte Doll. im ganzen	1899 Wert am Produktionsorte Doll. per metr. Tonne
87	Alaun	Sh. T.	18 791	17 047	563 730	m 33,07	27 276	24 745	845 556	m 34,17
88	Aluminiumsulfat	Sh. T.	56 663	51 404	1 416 675	m 27,56	81 805	74 213	2 106 479	m 28,38
89	Ammoniumsulfat	Sh. T.	3 589	3 256	179 450	m 55,11	b	b	b	b
90	Carborundum	Lb.	1 594 152	723	151 444	209,47	1 741 245	790	156 712	198,37
91	Schlackencement	h Bbls.	157 662	28 606	235 721	8,24	244 757	44 408	360 800	8,10
92	Koks	Sh. T	15 938 556	14 459 363	31 109 680	2,15	18 025 256	16 352 405	42 081 002	2.57
93	Eisenvitriol	Sh. T.	11 285	10 238	58 105	5,68	13 770	12 492	108 508	8,69
94	Gestampfter Stahl	Sh T.	330	299	46 200	154,52	337	306	47 250	154,41
95	Graphit, künstlicher	Lb	185 647	k 84 209	11 603	k 0,14	405 870	k 18 410	32 475	k 0,18
96	Bleiweiss	Sh T.	93 172	84 525	9 391 738	111,11	103 466	93 864	10 812 197	115,20
97	Mennige	Sh. T.	9 160	8 310	916 000	110,23	10 199	9 252	1 070 895	115.67
90	Blei, orange	Sh. T.	653	592	88 937	150,23	928	842	139 200	165.32
99	Bleiglätte	Sh. T.	7 460	6 768	710 192	104,93	10 020	9 090	103 206	113,53
100	Mineralwolle	Sh. T.	6 560	5 951	70 314	11,82	7 448	6 757	85 899	12,72
101	Soda, künstliche	M. T	—	340 622	4 080 651	11,98	—	387 020	5 925 276	15,31
102	Venetianisches Rot	Sh T	3 270	2 967	64 570	21,76	6 575	5 965	121 519	20,37
	Im ganzen	—	—	—	49 095 010	—	—	—	63 996 969	—

p = schloss ein: Ocker, Umbra, Sienna und Eisenoxyd, q = einschliesslich Salz für die Alkalifabrikation, das Fass Salz wiegt 280 Pfd., r = berechnet auf 58prozentiges Calcinat, s = einschliesslich einer kleinen, aus Zink hergestellten Menge, t = Durchschnittswert von Lake Kupfer in New York abzüglich 0,25 Cent per Pfd., u = einschliesslich Spiegeleisen, Wert ist berechnet, als wenn das ganze Produkt Ferromangan gewesen wäre, v = Durchschnittsmarktpreis in Pittsburg, w = Unzen Troy, x = Flasche von 76,2 Pfd., y = Fässer von 72 Gallonen, z = einschliesslich einer kleinen, direkt aus Erzen gewonnenen Menge.

Ueber die sehr reichhaltige Ausstellung von Erzen

Mexikos

wurden uns zwar nähere Angaben zugesagt, doch bisher trotz mehrmaliger Erinnerung nicht eingesandt.

Ebenso wenig war über die ausgestellten Erze von

Peru

zu erfahren.

(Fortsetzung folgt.)

INTERNATIONALER KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS.

Das liebenswürdige Entgegenkommen der Redaktion der Zeitschrift L' Eclairage Electrique, die uns Korrekturabzüge eines von J. Blondin verfassten Berichtes zusandte, ermöglicht es uns, aus den für die Leser unserer Zeitschrift wichtigen Verhandlungen einen kurzen Auszug wiederzugeben, wofür wir der Redaktion genannter Zeitschrift an dieser Stelle öffentlich unseren Dank aussprechen wollen.

Der Kongress fand in Paris vom 23. bis 28. Juli statt, und war von einer stattlichen Anzahl Fachgenossen verschiedenster Nationalität besucht. Nach der Eröffnungsrede des Vorsitzenden H. Moissan wurde eine Abhandlung von Berthelot über die Geschichte der Chemie verlesen, deren Gedankengang etwa folgender ist. Berthelot geht auf die älteste Geschichte der Chemie zurück und zeigt in grossen Zügen, dass sie, weit entfernt, eine rein moderne Wissenschaft zu sein, in die kulturell ältesten Zeitalter zurück verfolgt werden kann. Schon das alte Aegypten übte die Kunst chemischer Manipulationen und chemischer Umwandlungen der Materie aus, und zwar beschränkte sich diese Kunst nicht etwa auf eine unzusammenhängende Anzahl empirisch gefundener Prozesse, wie man gewöhnlich annimmt, sondern man kannte bereits allgemeine Methoden, wie uns die auf uns überkommenen Schriftstücke lehren. Diese alte Wissenschaft, zum Teil direkt durch die Laboratoriumspraxis, zum Teil durch die Aufzeichnungen der Assyrer und Aegypter überliefert, artete



zur Alchemie des Mittelalters aus. Nachdem die sechs Jahrhunderte, die zwischen dem Erwachen des wissenschaftlichen Geistes und den grossen Entdeckungen am Ende des 18. Jahrhunderts liegen, kurz erwähnt sind, werden die Prinzipien der modernen Chemie ins Gedächtnis gerufen; es wird ferner gezeigt, wie wir von der Chemie der Zukunft, der Anwendung der Elektrizität ohne Zweifel ungeahnte Fortschritte, besonders in Bezug auf synthetische Chemie, erwarten können.

Die elektrochemische Sektion.

Es wurden dort folgende Vorträge gehalten:

23. Juli, 2 Uhr:

Gin: Bericht über die Nutzbarmachung von Kraftquellen in Oesterreich-Ungarn, und die Calciumcarbid-Industrie.

Besnard: Die Acetylenapparate auf der Pariser Ausstellung.

Lebeau: Ueber Eisensilicide.

24. Juli, 9 Uhr:

Marie: Anwendung der Elektrolyse zur Erzeugung organischer Präparate in der Industrie.

Mathews: Calciumcarbid-Industrie in Amerika.

Rossel: Calciumcarbid-Industrie in der Schweiz.

Brochet: Elektrolyse konzentrierter Chlorkalium-Lösungen zur Hypochloritbildung.

Dupont: Extraktion verschiedener vegetabilischer Säfte durch Elektrolyse.

Commelin: Akkumulatoren System Viau und Commelin.

25. Juli, 9 Uhr:

Moissan: Reines Calciumcarbid und die Carbide des Neodyms, Praseodyms und des Samariums.

Lacroix: Versand von Calciumcarbid durch Eisenbahn und Schiffe.

Sabatier: Wirkung verschiedener Metalle auf Acetylen; Wasserstoffanlagerung des Acetylens bei Gegenwart verschiedener Metalle.

N. Teclu: Ozonapparate.

Fouschotte: Acetylengas-Entwicklungs-Apparat.

Deroy: Acetylengas-Entwicklungs-Apparat.

Fouché: Beleuchtung mit Acetylen, gelöst in Aceton.

26. Juli, 9 Uhr:

Minet: Die Elektrochemie im Jahre 1900.

Clerc: Elektrische Oefen. Darstellung von Metallen und Legierungen. Calciumcarbid-Oefen für kontinuierlichen Betrieb.

Palmaer: Nutzbarmachung der Kraftquellen in Schweden.

Peyrusson: Ein neuer Elektrolysator.

Hubon: Darstellung und Eigenschaften von Acetylenruss.

Hollard: Elektroanalyse und die Kupferanalyse in der Industrie.

Zenchelis: Ueber die Aenderung des Potentials während chemischer Reaktionen.

27. Juli, 2 Uhr:

Marie: Elektrolytische Ausfällung unlöslicher Bleiverbindungen.

M. Le Blanc: Vorschlag für die Festlegung internationaler elektrochemischer Maasseinheiten.

Verbno-Laszgynski: Zink-Alkali-Nickelakkumulatoren.

P. Lacroix: Acetylenapparat.

Christomanos: Wirkung brennenden Magnesiums auf die Oberfläche von Marmor.

M. Otto: Ozonisator.

Stock: Untersuchungen über Silicium-Bor-Verbindungen.

Wie man sieht, liegt ein reichhaltiges, technisch interessantes Programm vor, leider beschränken sich die technischen Mitteilungen auf die von dem Organisationskomitee erbetenen oder durch Sektionsmitglieder angeregten Vorträge. Technische Neuerungen sind nicht geboten worden, wohl aber eingehende statistische Mitteilungen. Blondin weist darauf hin, dass, wie interessant letztere auch sind, doch eingehendere Mitteilungen über Einzelheiten der elektrochemischen Betriebe wünschenswert gewesen wären. Die Berichterstatter beklagten, dass ihre Hoffnung, solche mitteilen zu können, an der Geheimthuerei der Fabriken gescheitert sei. Es wäre zwar unschlau von den Industriellen, wollten sie die Handgriffe, deren Erlernung ihnen viele Mühe gekostet hat und die ein gewisses Uebergewicht über die Konkurrenz sichern, bekannt geben; aber durch die systematisch durchgeführte Geheimniskrämerei schaden sie sich in sehr vielen Fällen selber, denn sie erschweren dadurch vielfach sehr die wissenschaftliche Bearbeitung der Prozesse, die doch der Gesamtheit zu gute kommen würde. Die gleiche Ansicht äusserte Lunge bei Gelegenheit einer Mitteilung des Herrn Guillet vor der Sektion II, dass „die Mitteilung mancher Dinge an Sachverständige von grossem Vorteil sein könnte“, ebenso Hasenclever, der bei derselben Gelegenheit sagt, „dass es immer besser ist, zu veröffentlichen, als zu verheimlichen, abgesehen von Prozessen, die noch nicht genügend geprüft sind“. Wir erwähnen dies, weil wir uns der Ansicht des Herrn Blondin voll und ganz anschliessen, wie wir es schon im Jahrbuch für Elektrochemie, Jahrg. 5, zum Ausdruck gebracht haben.

Der Vortrag von Minet: „Die Elektrochemie im Jahre 1900“, teilt sich in drei Teile, die Geschichte, der heutige Stand der elektrochemischen Industrie und bibliographische Notizen. Der zweite Teil enthält die Aufzählung der Fabriken und ihrer Erzeugnisse des Auslandes und Frankreichs, die dem Artikel von Borchers entnommen ist. Es existieren 93 französische Fabriken gegenüber 161 Fabriken anderer Länder (?). Die 93 französischen Fabriken teilen sich folgendermaassen ein: 4 Kupferraffinerien, 9 galvanoplastische Werke, 5 Werke oder Laboratorien für Elektrometallurgie auf trockenem Wege, 19 Calciumcarbid-, 1 Carborundum- und 3 Kaliumchloratfabriken. 6 Fabriken machen Soda, Chlor und ihre Derivate, 3 Ozon, 5 liefern Material und Apparatur für Elektrolyse, 3 Kohlen, 6 Primärelemente, 19 Akkumulatoren, und endlich 7 Werke bauen Dynamomaschinen für die elektrochemische Industrie.

Die Calciumcarbid-Industrie von Oesterreich-Ungarn, Referat von Gin. Die Nutzbarmachung der reichen Wasserfälle Oesterreichs ist eine Folge der sich so schnell entwickelnden elektrochemischen Industrie.

Bisher arbeiten 23500 Pferdekräfte, 79500 Pferde sind projektiert. Es sind dies die Fabriken: Meran mit 7000 PS, Paternion am Krenznerbach mit 600 PS, mit Kalkbrüchen in der Nähe; Lend-Gastein am Taifenbach mit 4000 PS (Aluminium und Calciumcarbid); Matterei am Zusammenfluss von Sill und Inn mit 1500 PS; Jaïce (Bosnien) am Zusammenfluss der Pliva und Verbas zwischen dem unteren und oberen Pliva-See; Lobkowitz an der Elbe, 400 PS; Kerka (Ungarn) am gleichnamigen Fluss mit 2000 PS. Projektiert sind: Petrozeny an der Grenze von Bulgarien und Transsylvanien, wo zwei Wasserfälle aneinanderstossen, mit 5000, resp. 7000 PS; Almissa (Dalmatien) an der Cetina, 50000 PS; ein zweiter Fall desselben Flusses bei Krajelvac ergiebt 6000 PS.

Dem Bericht von J. A. Mathews über die Calcium-Industrie in den Vereinigten Staaten und Kanada entnehmen wir folgendes: Zunächst requiriert Mathews die Priorität der Entdeckung des Calciumcarbids für seinen Landsmann Wilson für das Jahr 1894, was aber von Moissan am Schluss des Vortrages zurückgewiesen wird. Es folgt die Geschichte der Carbidindustrie-Entwicklung in Amerika: Zwischen



1895 und 1898 wurden 5 Fabriken eingerichtet, die aber mehr den Charakter von Versuchsstationen trugen. 1897 wurden 1925 Tonnen produziert. 1898 kaufte die Union Carbide Company die Werke auf, und sucht seitdem die gesamte Calciumcarbid-Fabrikation nach dem Niagara zu konzentrieren. Wieviel dort in den Jahren 1898 und 1899 produziert wurde, wird geheim gehalten, doch weiss man, dass kaum die Hälfte der verfügbaren 25000 Pferde dazu verwandt werden, dass die Hauptthätigkeit mehr eine experimentelle, als eine kommerzielle ist, und dass ungefähr 1000 Tonnen monatlich in den Handel kommen, die Tonne zu 280 Mk. Herstellungskosten sind etwa 152 Mk., und man verbraucht ca. 300 Pferdekraftstunden für die Tonne, Oefen System Horrey. In Kanada sind zwei Fabriken im Betrieb, eine bei Sainte-Catharine, mit 1200 PS und jährlicher Produktion von 1200 Tonnen, die andere in Ottawa mit 5000 Pferden, beide mit Oefen System Wilson. Matthews beklagt die Schwierigkeiten, die ganz zweck- und vernunftlos der Calciumcarbid-Industrie durch die Versicherungs-Gesellschaften, sowohl was die Lagerung, wie den Transport anbetrifft, gemacht werden.

H. D.

(Fortsetzung folgt.)

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1900.

Die Hauptversammlung hat im gastfreundlichen Zürich im allgemeinen nach dem festgesetzten Plane stattgefunden und bei gutem Besuch einen sehr befriedigenden Verlauf genommen.

Ueber die Sitzungen wird in gewohnter Weise in den nächsten Nummern der Zeitschrift berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, dass auch der nichtwissenschaftliche Teil vortrefflich vorbereitet war und dementsprechend den Teilnehmern volle Befriedigung brachte. Für diese mühevolle Vorbereitung, die die Ueberwindung so mancher Schwierigkeit erforderte, ist die Gesellschaft dem Ortsausschuss, und insbesondere den Herren Professoren Lorenz und Constam, sowie Herrn Dr. Baumann-Naef, zu grossem Danke verpflichtet.

Leider verhinderte die Ungunst des Wetters den Ausflug nach dem Rigi.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 763. Kuriloff, Professor Dr. B., Jekaterinoslaw, Bergakademie.

„ 764. Friedberger, Dr. O., Giessen, Südanlage 5.

„ 765. Leuthaeuser, Dr. A., Giessen, Phys.-chem. Laboratorium.

Nr. 766. Panchaud de Bottens, Adalbert, diplom. Apotheker, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.

„ 767. Auerbach, Gustav, dipl. Chemiker, Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.

„ 768. Suchy, Robert, cand. phil., Zürich, elektrochem. Laborat. des eidgen. Polytechnikums.

„ 769. Labhardt, Dr. H., Städtische Chemieschule, Mülhausen i. E.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 13. September einschliesslich) zu erheben.

Nr. 709. Lippens, Paul, Ingenieur, 13 Quai un blé, Gent (Belgien); durch W. Borchers.

„ 710. Schuen, Wilhelm, Fabrikant elektrometallurgischer Versuchsöfen und Apparate, Aachen, Templergraben 18; durch W. Borchers.

„ 711. Dutoit, Prof. Dr. Paul, Lausanne, Schweiz; durch J. H. van't Hoff.

Adressenänderungen.

Nr. 571. Six, jetzt: Hilverbeek, in 's Graveland (Holl.).

„ 102. Regelsberger, jetzt: Steglitz bei Berlin, Schlossstr. 83.

„ 660. Boor, jetzt: Waldhaus Flims, Graubündten (Schweiz).

„ 676. Bose, jetzt: Privatdozent für Physik, Breslau, Sternstr. 16.

„ 73. Foerster, jetzt: Dresden, Werderstr. 23.

Ausgetreten.

Nr. 449. Chemische Fabrik Hemelingen (30. Juni 1901).

„ 661. Lohse.

„ 536. Gauhe.

„ 590. Hirth.

Berichtigungen.

Seite 44, Spalte 2, Zeile 5 v. u. ist zu streichen.

„ 68, „ 1, „ 6 „ „ lies 760 statt 759.

„ 68, „ 1, „ 4 „ „ „ 761 „ 760.

„ 68, „ 1, „ 2 „ „ „ 762 „ 761.

„ 68, „ 2, „ 12 „ „ „ Suchy statt Snelig.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 10. 6. September 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung.)

Ausser den unter den Mineralien bereits erwähnten fossilen Brennstoffen, dem Erdöle und dem Naturgase, interessieren uns von den sonstigen Energiequellen in erster Linie natürlich die

Wasserkräfte.

Bei der zunehmenden Wichtigkeit dieser Kraftquellen hätten wir eine reichhaltigere Ausstellung von Modellen und Plänen ausgeführter und für elektrochemische Zwecke ausgenutzter Anlagen erwartet.

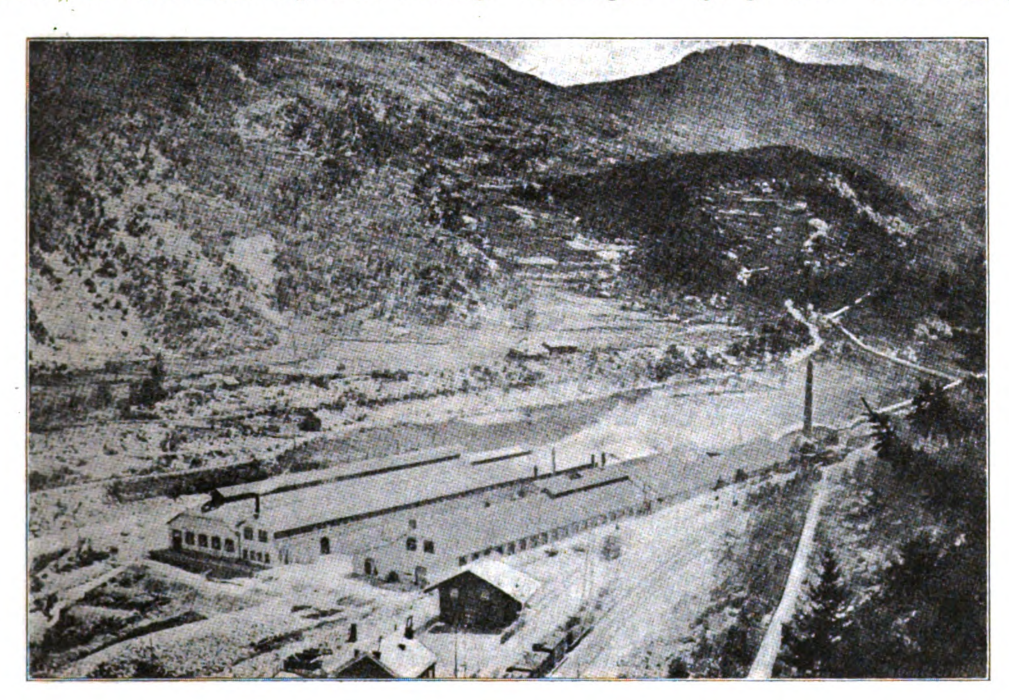


Fig. 41.

Frankreich hat z. B. wenig oder gar nichts in dieser Richtung ausgestellt, trotzdem doch in dem Ausbau beträchtlicher Kraftanlagen an der schweizerischen, italienischen und spanischen Grenze mit grosser Energie vorgegangen worden ist und höchst beachtenswerte Konstruktionen zur Ausführung gekommen sind. Auch zeugen die für andere Zwecke ausgeführten und in Plänen, Photographieen und Modellen ausgestellten wasserbautechnischen Konstruktionen, dass dieser Zweig der Ingenieurwissenschaften in Frankreich wohl gepflegt wird. Zum Teil lagen allerdings die Verhältnisse der während der letzten Jahre für elektrochemische Zwecke ausgebauten Anlagen so günstig, dass man sich stellenweise vorläufig mit den einfachsten Vorrichtungen begnügt hat. Eine Anlage, bei welcher grössere Schwierigkeiten zu überwinden waren und auch glücklich überwunden sind, findet sich in einigen Abbildungen in der Abteilung „Metallurgie" bei den Produkten der Société Electrometallurgique Française ausgestellt.

Die Société Electrometallurgique Française besitzt vier bedeutende Wasserkräfte, nämlich bei Froges und bei Champ in der Isère, bei Gardanne an der Rhône-Mündung und bei La Praz in Savoyen. Die Erzeugnisse dieser Fabriken sind Aluminium, Aluminiumlegierungen, Carbide,

Silicide und dergleichen. Eine der eigenartigsten, ursprünglich nach dem System Héroult arbeitende und von diesem selbst erbaute Aluminiumfabrik, welche in La Praz bei Modane in Savoyen liegt, entnimmt, einer Mitteilung des „Genie Civil" zufolge, das Wasser aus dem Arc-Flusse, an dessen linkem Ufer, ganz in der Nähe, auch die Mont-Cenis-Bahn vorüberführt. Fig. 41 zeigt eine Ansicht der Lage der Fabrik. Das Wasser wird dem Arc-Flusse bei Pyes dadurch entnommen, dass eine Schleuse von etwa 14 m Weite, 3 m Höhe und 4 m Einziehung angelegt worden ist. Zwei weitere Wehre sind oberhalb dieser Wasserentnahme zum Zwecke der Entsandung des Wassers angelegt. Die Zuführung des Wassers zu dem Turbinenraum geschieht vermittelst zweier Rohrleitungen aus Stahlblech, welche sich aus Stössen von 1200, bezw. 1000 mm Länge und 2000, bezw. 2400 mm Durchmesser zusammensetzt. Das nutzbare Gefälle für die erste Leitung beträgt 33 m, für die zweite 72 m. Die Leitung für das geringere Gefälle liegt zum grösseren Teil auf dem rechten Flussufer, überschreitet den Fluss jedoch ganz in der Nähe der Fabrik. Die Niederdruckleitung wurde von der Firma Broyet von Saint Etienne, die zweite Hochdruckleitung ist zum Teil durch dieselbe Firma, zum Teil durch die Firma Bietrix, Leflaive, Nicolet & Co. ausgeführt worden. Die Hochdruckleitung ist in verschiedener Hinsicht ganz besonders interessant. Die ganze Länge der Leitung beträgt 1020 m, ihr Durchmesser von Anfang bis zu Ende gleichmässig 2400 mm; nur in dem Sammelrohr für die Turbinen verkleinert sich der Durchmesser auf 1800 mm. Die Geschwindigkeit des Wassers in der Leitung beträgt etwa 2750 mm. Die Wandstärken der Bleche, aus denen die Rohrleitungen hergestellt sind, verstärken sich von der Entnahmestelle des Wassers bis zu dem Turbinensammelrohre von 5 auf 15 mm. In der ganzen Leitung sind keinerlei Expansionskupplungen vorgesehen, da die ganze Kurve der Rohrleitung einer Ausdehnung des Metalles keine Hindernisse bietet. Sie ruht zum grössten Teil auf dem Erdboden oder in Gräben von geringer Tiefe, nur an einzelnen Stellen ist sie, um zu starke Biegungen zu vermeiden, auf gemauerte Pfeiler gelegt. Das Gesamtgewicht der Rohrleitung beträgt 758000 kg. Der interessanteste Teil der Rohrleitung ist das über den Arc-Fluss gelegte Stück (Fig. 42). Es war Herrn Direktor Héroult bei der Anlage dieser Rohrleitung geraten, dieselbe durch eine Anzahl von Pfeilern zu unterstützen. Auf Grund seiner eigenen Berechnungen jedoch, welche vor Ausführung der grossen Anlage noch durch Versuche in kleinem Maassstabe bestätigt wurden, entschloss sich Herr Direktor Héroult, die Rohrleitung als selbständigen Brückenbogen ohne Stützpfeiler ausser den am Ufer liegenden Widerlagern auszuführen, und übernahm auch die ganze Verantwortlichkeit für die Durchführbarkeit dieses Projektes. Der Berechnung der in diesem Teile der Rohrleitung auftretenden Beanspruchungen lag die Voraussetzung zu Grunde, dass sich die Maximalspannungen entwickeln würden, sobald der Rohrbogen gefüllt sei, niemals aber während der Füllung. Wenn sich die Leitung bis in den höchsten Punkt des Bogens gefüllt hat, so wirkt der Innendruck dahin, den Bogen zu strecken, also der Richtung der Schwerkraft entgegen. Die Berechnung ergab folgende Resultate:

1. Spannkräfte ausschliesslich aus hydrostatischem Druck entstanden:

$$f = \frac{6,8 \times 240}{2 \times 1,5 \times 100} = 5{,}450 \text{ kg}$$

per Quadratmillimeter Bruttoquerschnitt, bezw. 7,25 kg per Quadratmillimeter Nettoquerschnitt.

2. Horizontaldruck auf die Widerlager: $Q =$ 301 Tonnen, Vertikal-Reaktion auf die Widerlager: $V =$ 142 Tonnen.

3. Die durch die Schwere hervorgerufenen Spannungen sind für die verschiedenen Sektionen der Leitung in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Die Tangentialspannungen schwanken zwischen 0 kg bis 0,48 kg per Quadratmillimeter; man kann sie also gegenüber den normalen Horizontalspannungen vernachlässigen.

Entfernung der Sektion von dem Widerlager		0 m kg	5 m kg	10 m kg	15 m kg	20 m kg	25 m kg
Normale Spannung	Innen	+ 4.300	+ 4.375	− 2,625	− 4.950	− 6,330	−7180
		+ 3,750	+ 5.820	− 3.500	− 6.600	− 8,400	−9600
	Aussen	+ 10 000	+ 6.120	+ 2,710	+ 4.375	− 0,875	−1750
		+ 13.400	+ 8.200	+ 3.600	+ 5.850	− 1,170	−2330

Das Pluszeichen bezieht sich auf die drückend wirkenden Kräfte, das Minuszeichen auf die streckend wirkenden Kräfte; die erste Zahlendoppelreihe bezieht sich auf die vollen Querschnitte, die zweite auf die durch die Nietlöcher verringerten Querschnitte. Die höheren Be-

anspruchungen können als Ueberlastungsproben betrachtet werden, welche nur ausnahmsweise und nur in ganz kurzen Zeitabschnitten zur Wirkung gelangen, nämlich während der Füllung der Rohrleitungen. Im normalen Betriebe überschreiten die normalen Spannungen, vermindert um den inneren Druck, 4,75 kg per Quadratmillimeter Bruttoquerschnitt, bezw. 6,350 kg per Quadratmillimeter Nettoquerschnitt niemals.

eine Wechselstrommaschine von 350 PS;

eine Turbine von 350 PS (Walzwerksbetrieb);

eine Turbine für 250 PS (Kohlefabrikation).

Diese Kraftanlage liefert im ganzen etwa 10 500 PS.

Mit der Niederdruckleitung werden betrieben:

Zwei Gleichstrom-Dynamos von je 800 PS (65 Volt);

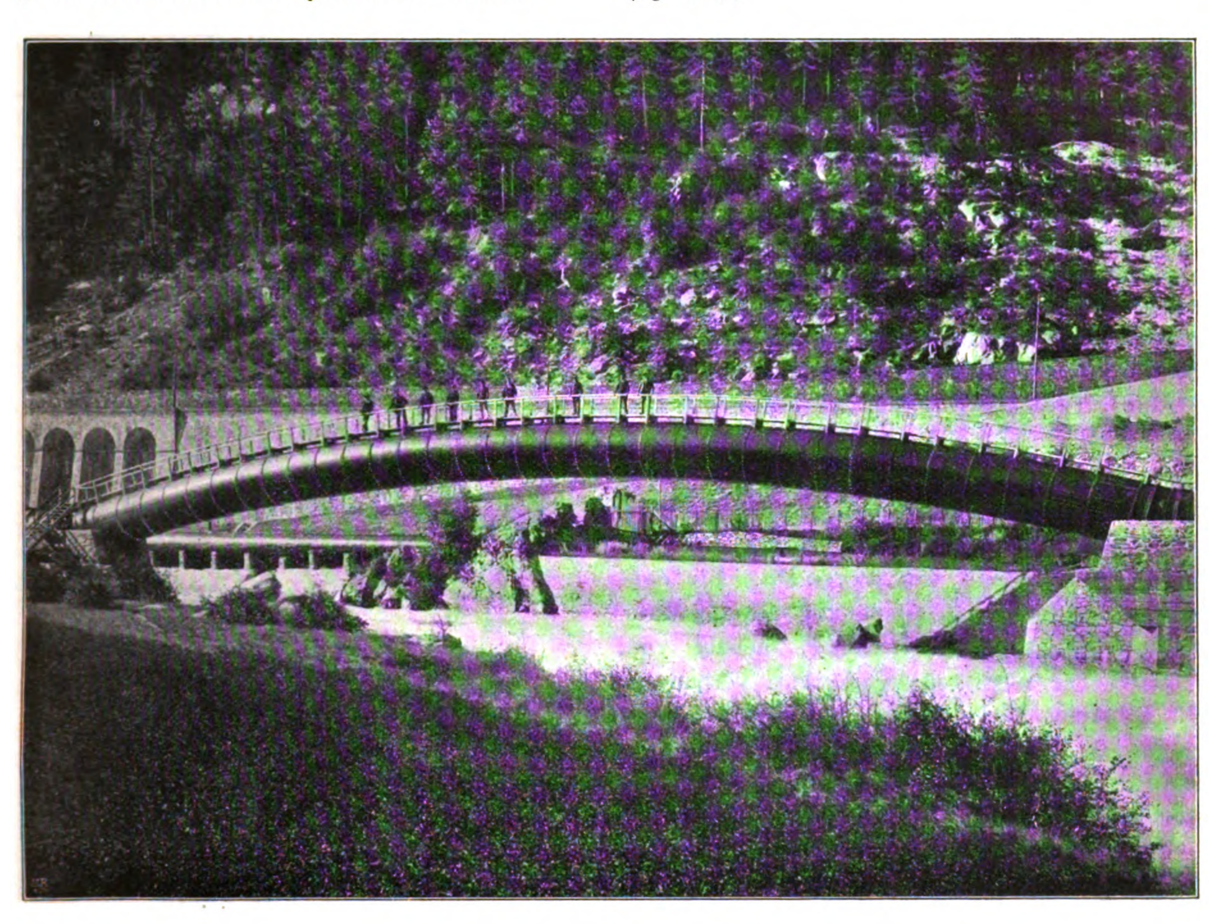


Fig. 42.

In der Kraftstation sind zum Betriebe der Dynamomaschinen Turbinen mit horizontalen und vertikalen Achsen aufgestellt.

An der Hochdruckleitung liegen:

16 Dynamos von je 350 PS. (3000 Ampère, 130 Volt), eine jede angetrieben durch eine Girard-Turbine mit 9 m saugender Wassersäule;

drei Dynamos von je 250 PS (50 Volt);

eine Dynamo von 250 PS (120 Volt) für Glühlampen und Motoren;

eine Dynamo von 120 PS (65 Volt) für Bogenlampen;

eine Dynamo von 40 PS (65 Volt) für Beleuchtung;

zwei einpolige Dynamos von je 350 PS (40 Volt);

eine kleine Turbine für die Werkstätten. Hier werden also ungefähr 2400 PS erhalten.

Die verfügbare Gesamtkraft beträgt, ohne dass die Maschinen der Anlage überlastet werden, etwas mehr wie 12 500 PS.

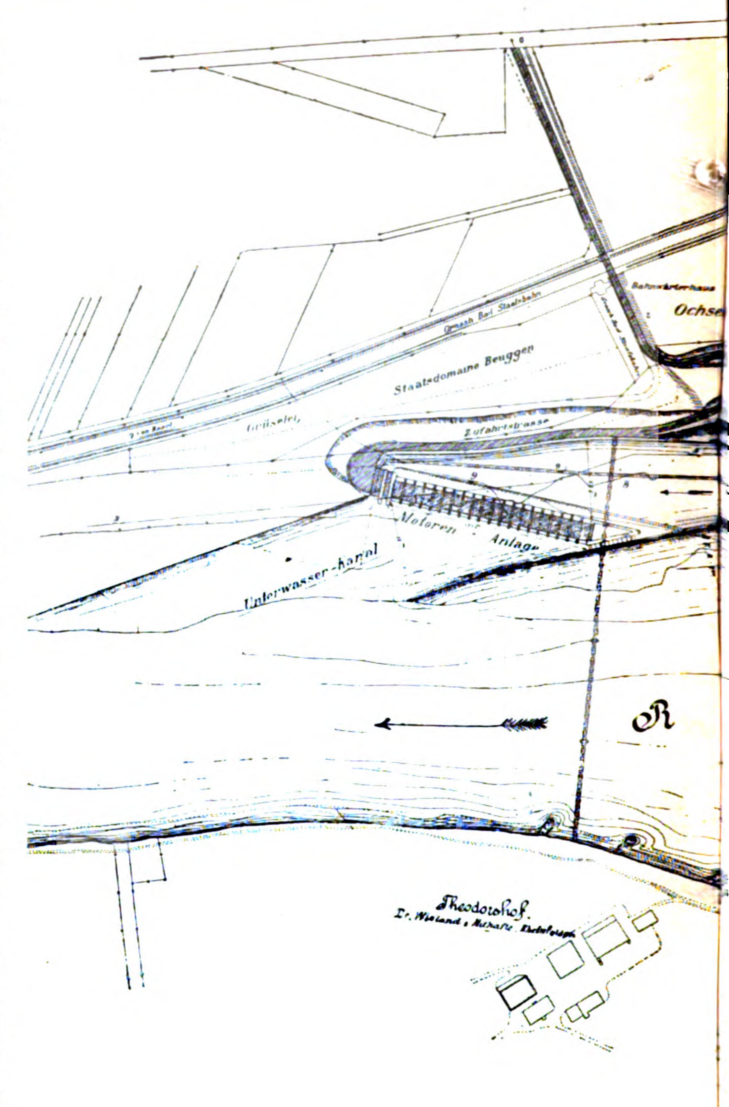
Sämtliche Turbinen sind in einer Reihe nebeneinander aufgestellt. Diejenigen mit horizontaler Achse, erbaut durch die Firma Preniger

& Neitett, betreiben die 530 PS-Dynamos, System Thury, welche auf den Werken von Creusot hergestellt sind. Die meisten der übrigen Elektrogeneratoren, welche ebenfalls mit horizontaler Welle arbeiten, sind von den gleichen Konstrukteuren geliefert. Eine Wechselstrommaschine von 800 PS mit dazu gehöriger Turbine dient zu Versuchen. Die Firma Escher, Wyss & Co. in Zürich hat für die ursprüngliche Anlage Turbinen mit vertikal stehender Welle geliefert. Dieselben werden von der Niederdruckwasserleitung aus betrieben. Für den Dienst im Maschinenraume ist ein Laufkran der Firma Bietrix, Leflaive, Nicolet & Co., Saint Etienne, von 30 Tonnen Tragkraft angeordnet.

Schweden und **Norwegen** sind auf diesem Gebiete wider Erwarten nur mit dem Modelle einer Anlage, nämlich derjenigen der Aktieselskabet Hafslund bei Sarpsborg, vertreten. Pläne dieser Anlage sind ferner von der Firma Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg in der Abteilung Ingenieurwesen ausgestellt. Die Anlage verfügt über ein effektives Gefälle von 18,2 m im Mittel, eine Gesamtwassermenge von 124 cbm/Sek. und hat eine Gesamtleistung von 27750 PS. Sie enthält sechs Jonval-Turbinen von je 142 Min.-Umdr. und 1200 PS Leistung, gebaut von J. J. Rieter & Co. in Winterthur, verbunden mit Dynamos W I d — 850 von 800 KW und 22 Jonval-Turbinen von je 280 Min.-Umdr. und 280 PS von derselben Firma, verbunden mit Dynamos A F — 180 von 200 KW Leistung.

Ebenfalls von der Firma Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. erbaut, ist noch eine bosnische Anlage, bei Jaice gelegen, zu nennen. Das effektive Gefälle beträgt 74,5 bis 68,8 m, die Gesamtwassermenge 11,18 bis 12,16 cbm/Sek., die Gesamtleistung 8632 PS. Aufgestellt sind Spiralturbinen, von denen jede bei 300 Min.-Umdr. 1000 PS leistet, gebaut von Ganz & Co., Budapest; sie sind mit Dynamos W I D — 800 von 803 KW verbunden. Zwei weitere Spiralturbinen, jede von 932 PS bei 300 Min.-Umdr., ebenfalls von Ganz & Co. geliefert, sind mit Doppeldynamos A F — 180 von 400 KW verbunden. Ein Maschinensatz dient zur Aushilfe.

Die grösste Beachtung verdienen und finden die nach Plänen und Gutachten, grösstenteils



auch unter der Bauleitung des Herrn Geheimrats Prof. Intze-Aachen ausgeführten Anlagen.

Kraftwerke Rheinfelden. Die ersten für die Ausnutzung dieser Kraft während der Jahre 1890 bis 1892 von Zschocke (Argau) ausgearbeiteten Projekte wurden in einem im Jahre 1893 eingeholten Gutachten von Intze (Aachen) wesentlich umgearbeitet und schliesslich auch unter der Bauleitung des letzteren ausgeführt. Fig. 43 zeigt das nunmehr ausgebaute Projekt; Fig. 44 dasselbe nebst einer eventuell künftig noch auszubauenden zweiten Anlage. Gegenüber dem Zschockeschen Projekte ergaben die Pläne Intzes folgende Vorteile:

1. Ein erweitertes Profil des Oberkanals zur besseren Zuleitung des Betriebswassers bei



Fig. 43.

Fig. 44.

Verminderung des Gefällverlustes bis zur Motorenanlage.

2. Einen längeren Ober- und einen kürzeren Unterkanal zur wesentlichen Verminderung der Kosten.

3. Die Vermeidung der als gefährlich und teuer bezeichneten Ueberwölbung eines Teiles des Unterwasserkanals durch Anordnung der Motorenanlage schräg durch den Kanal zwischen Ober- und Unterwasserwand.



4. Eine Verminderung der Zahl der Turbinen auf 20 gegenüber 50 des Zschockeschen Projektes, wodurch die Länge der Motorenanlage fast um die Hälfte vermindert und damit deren Unterbringung quer zum Kanal möglich gemacht wurde.

5. Den Fortfall jeder Zahnradtransmission, um die erheblichen Verluste, die diese bedingen würde, zu vermeiden, sowie die Gefahren des Betriebes zu beseitigen. Bei der gewählten Anordnung ist es leicht möglich, jede Tubinenkammer für sich abzustellen und trocken zu legen, ohne die Nachbarturbinen in ihrem Betriebe zu beeinträchtigen.

Ueber die von der Firma Escher, Wyss & Co. (Zürich) gewählten Reaktions-Francis-Turbinen sagt der von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft 1896 veröffentlichte Bericht über die Rheinfeldener Werke folgendes:

Jede Turbine besitzt zwei Lauf- und zwei Leiträder, aber insofern die Ausströmung des Wassers aus den Laufrädern jedesmal nach zwei Richtungen erfolgt, könnte man die gewählten Turbinen mit grösserer Berechtigung Vierfach-Turbinen nennen.

Man gelangte zu der gewählten Anordnung deshalb, weil man unter den gegebenen lokalen Verhältnissen mit gewöhnlichen Doppelturbinen höchstens 40 Touren erreicht hätte. Die Tourenzahl einer Turbine ist bekanntlich proportional der Wurzel aus der Gefällshöhe — hier 4 m bei mittlerem Gefälle — und proportional der Wassermenge und dem Durchmesser. Da die beiden ersten Grössen durch die ganze Disposition fest bestimmt waren, war also nur noch der Durchmesser variabel. Bei gewöhnlichen Doppelturbinen wäre man aber zu Durchmessern gelangt, die die Aufstellung der gewünschten Krafteinheiten auf dem zur Verfügung stehenden Raume nicht gestattet hätten.

Die Zahl der Turbinen war überdies durch das ganze Programm der Anlage gegeben, wonach 20 Einheiten à 800 PS zu schaffen waren.

Im Laufe der Verhandlungen hatte sich weiter noch die Notwendigkeit herausgestellt, eine Reserve von ebenfalls ca. 800 PS zu schaffen. Um dies zu erreichen, wurde die Leistungsfähigkeit jeder Turbine um 5 % erhöht, so dass jede Turbine nunmehr 840 PS zu leisten vermag. Danach geben bereits 19 Turbinen etwas mehr als die Normalleistung, von der bei der Anlage überhaupt ausgegangen wurde, so dass selbst bei voller Belastung des Werkes immer eine Turbine in Reserve stehen kann.

Die Dynamos konnten bei der Wahl dieser Turbinen direkt auf die Turbinenwelle aufgesetzt werden.

Die Francis-Turbinen sind äussere Radialturbinen, bei denen also die Wasserzuführung von aussen erfolgt, und zwar sind sie als Vollturbinen gebaut. Jede Turbine besteht zum Zweck günstigster Ausnützung der variablen Wasserverhältnisse aus zwei Paaren vollkommen gleicher Turbinenräder von 2350 mm Spaltdurchmesser und 1240 mm Höhe. Die einzelnen Räder sind vierkränzig. Jedes Laufrad ist mit einer vollen Nabe versehen, so dass immer zwei Kränze nach oben und zwei nach unten ausgiessen müssen.

Die Turbinen sind auf Reaktion (Ueberdruck) geschaufelt, und zwar enthält jeder Kranz der Laufräder 32 und jeder der Leiträder 36 Zellen.

Der Mittelabstand der beiden übereinanderstehenden Turbinen beträgt 3370 mm.

Das untere Leitrad sitzt auf einem Tragringe auf, der fest in Beton eingegossen ist. Dieser Tragring führt gleichzeitig das Aufschlagwasser des untersten Turbinenkranzes in den Ablaufkanal, der in Betonbau hergestellt ist.

Auf dem eben erwähnten Leitrade sitzt ein Kessel aus Schmiedeeisenkonstruktion, der einerseits seitlich an den Betonbau angeschlossen ist, anderseits mit dem oberen Leitrade verbunden ist. Dieser Kessel nimmt das Aufschlagwasser der oberen Hälfte der unteren und der unteren Hälfte der oberen Turbinen auf und führt es in den Ablaufkanal.

Auf dem oberen Leitrade sitzt ein zweiter Kessel aus Schmiedeeisen, der das aus dem oberen Laufrade nach oben ausströmende Aufschlagwasser abführt.

Die beiden Turbinenlaufräder sitzen auf einer Stahlwelle von 300 mm Durchmesser, die ihre Lagerung in drei Lagern findet. Das unterste sitzt auf der Sohle der Turbinenkammer auf und bildet gleichzeitig eine provisorische Stütze das ganzen Turbinenbaues bei der Montage und bei der Demontage im Falle von Reparaturen. Das zweite Lager befindet

sich im mittleren Kessel, und das obere ist auf dem oberen Kessel angeordnet. Die Lagerhöhe beträgt jeweils 600 mm. Die Lager bestehen aus Pockholz (Guajakholz), das wegen seiner ungemeinen Härte und seines hohen Harzgehaltes — bis 20 % — für Turbinenlager besonders geeignet ist.

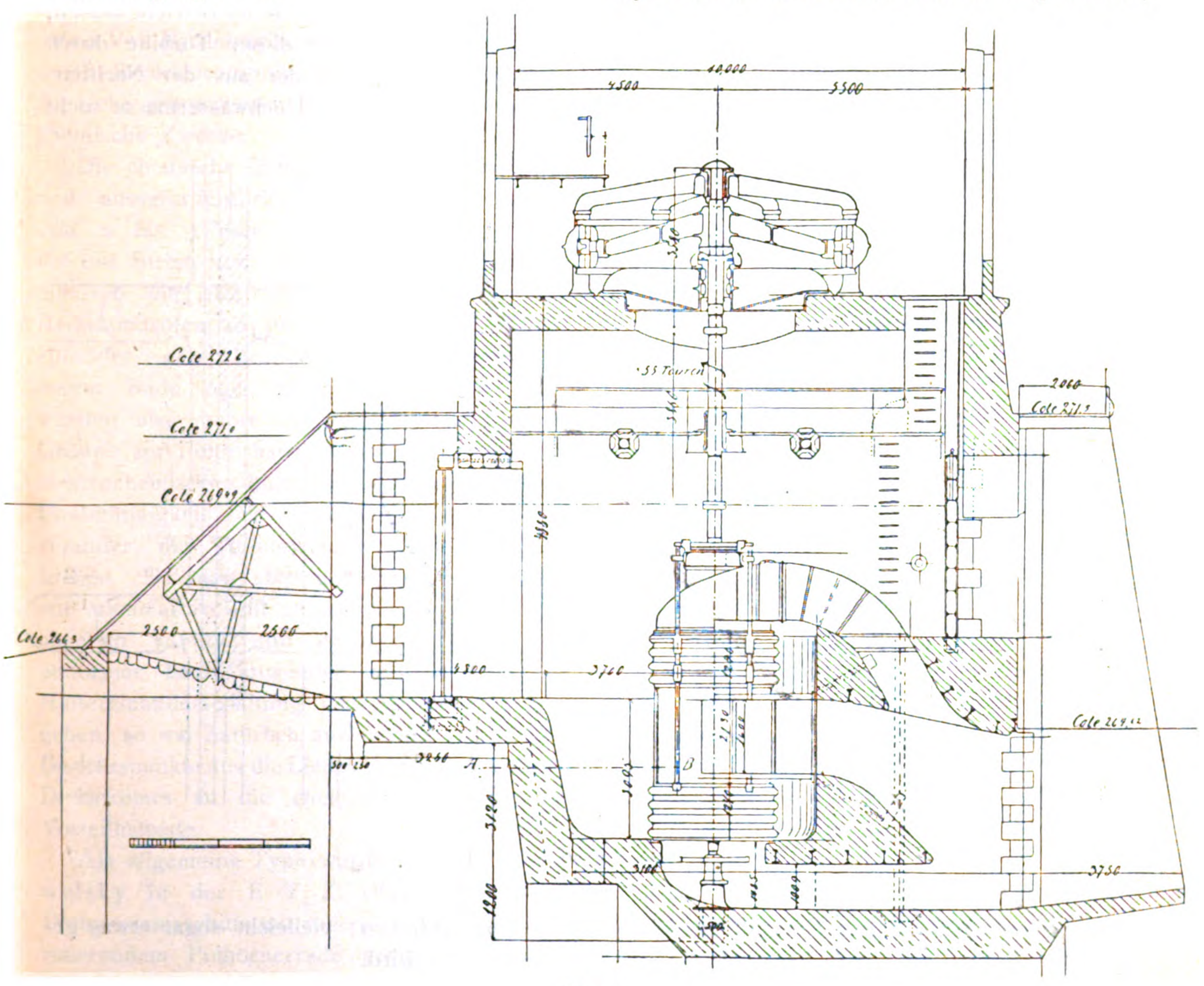


Fig. 45.

Das gewählte Turbinensystem macht besondere Vorkehrungen zur Entlastung überflüssig; ausser dem Eigengewicht erleidet das ganze System keinerlei Druck, weder in vertikaler, noch in seitlicher Richtung. Um Wasserstauungen im mittleren Kessel, wo das ausströmende Aufschlagwasser der unteren und der oberen Turbine zusammentrifft, und damit den Nutzeffekt beeinträchtigende Rückstösse zu vermeiden, ist in diesen Kessel ein entsprechend geformter Doppelsporn eingebaut, der die Richtung des den Turbinen entströmenden Wassers allmählich in diejenige des Ausflusskanals überleitet und so ein hartes Aufeinandertreffen der Wassermassen verhindert.

Zur Verbindung der Turbinen mit den Dynamos ist eine Zwischenwelle eingeschaltet, die einerseits mit der Turbinenwelle, anderseits mit der Dynamowelle durch eine angeschweisste Kuppelung verbunden ist.

Diese Zwischenwelle hat ein kräftiges Lager mit Metallschalen erhalten, das auf einer schmiedeeisernen Traverse ruht. In der Höhe dieser Traverse ist eine Bedienungsgalerie angebracht, um zu der Schmierung der Lager und den Teilen des Reguliermechanismus gelangen zu können. Die Bedienungsgalerie selbst ist durch

Steigeisen zugänglich gemacht, die in die Hauptwände der Turbinenkammern eingelassen sind.

Die Regulierung der Turbinen geschieht durch Ringgitterschieber, die gehoben und gesenkt werden, und zwar genügt eine Hebung von 150 mm, um die Schieber voll zu eröffnen. Die unteren Turbinen besitzen vierfache Schieber, die im ganzen geöffnet und geschlossen werden, da die unteren Turbinen bei allen Gefällsverhältnissen voll laufen müssen. Die oberen Turbinen hingegen sind mit zwei zweifachen, voneinander unabhängigen Ringgitterschiebern versehen.

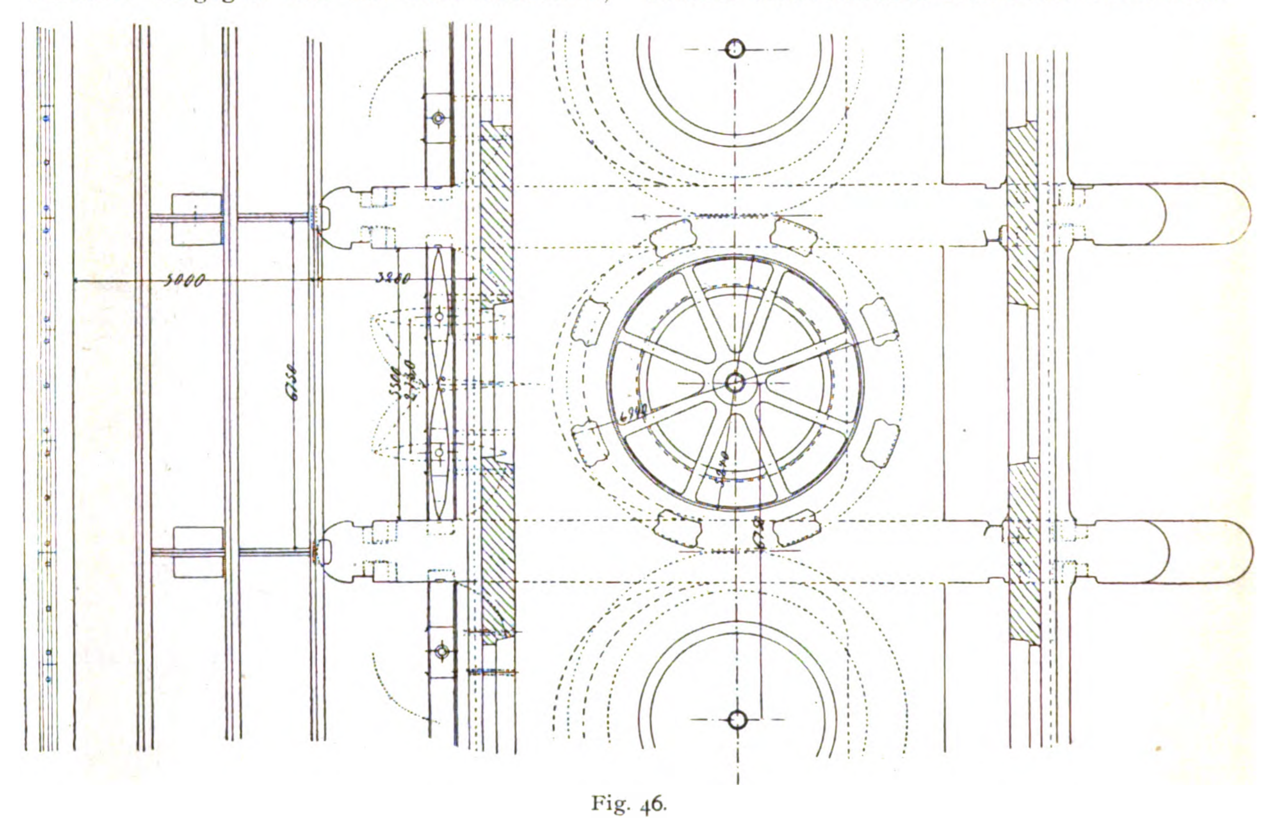


Fig. 46.

Wie aus den Abbildungen Fig. 45 und 46, sowie Fig. 43 ersichtlich ist, kann das aus dem Oberkanal entnommene Betriebswasser in derselben Richtung, in der es aus den Motoren strömt, auch die Motorenkammer wieder verlassen, und jede Turbinenkammer ist, wie bereits erwähnt, für sich abstellbar und bedienbar.

Es wurde durch diese Disposition die Möglichkeit gegeben, zeitweilig das Hochwasser direkt durch jede Motorenkammer nach Abstellung der Turbine hindurchzuschicken, nachdem die Drehthore und Fallen an der oberen und unteren Begrenzung der Turbinenkammern entsprechend bedient sind. Da es nur in den seltensten Ausnahmefällen erforderlich sein dürfte, zur Ableitung des Hochwassers auf diese Weise einzelne Turbinenkammern dem Betriebe zu entziehen, so kann man die einer solchen für das Hochwasser freigemachten Motorenkammer benachbarte Turbine im Betriebe lassen, indem das Unterwasser dieser Turbine durch die saugende Wirkung der aus der Nachbarkammer ausströmenden Hochwassermasse nicht bemerkbar gehoben, vielleicht sogar etwas gesenkt werden wird.

Die definitiv gewählte Disposition der Turbinenkammer gestattet die leichte Ausschaltung einer jeden derselben, daher auch sehr leicht die etwa erforderliche Reparatur einer Turbine oder den Einbau einer neuen, nachdem durch einfache Wasserschöpfvorrichtungen, nach Absperrung des Ober- und Unterwassers durch die Drehthore und Dammbalken, die Turbinenkammer trocken gelegt worden ist.

Die Sohle der Turbinenkammer und die sämtlichen Umschliessungen der Motorenkammern sind gegen die denkbar günstigsten Wirkungen

der Wassermassen vollkommen ausreichend dicht und fest konstruiert worden. Die Fundamente der Turbinenkammer liegen im festen Felsen, in den die ganze Anlage eingesprengt werden musste.

Für die Stromerzeugung hat man sich aus den ausführlich in oben erwähntem Berichte dargelegten Gründen für Drehstrommaschinen (6800 Volt Betriebsspannung) entschieden, selbst unter Berücksichtigung der von vornherein in Aussicht genommenen Lieferung von Strom für chemische Zwecke.

Die chemische Industrie braucht Gleichstrom von ausserordentlich niedriger Spannung — von 2 bis 5 Volt im Durchschnitt. Stände ihr nur Strom von 100 Volt zur Verfügung, so müssten die elektrolytischen Bäder oder die Reduktionsöfen in grösseren Gruppen hintereinander geschaltet werden. Störungen in einem Bade oder einem elektrischen Ofen würden also sofort Störungen in der ganzen Gruppe zur Folge haben. Aber gerade in der elektrochemischen Industrie ist die vollkommene Unabhängigkeit der einzelnen Apparate voneinander die Voraussetzung rationellen Betriebes. Da man aber unmöglich Gleichstrom von maximal 10 Volt an die chemische Industrie abgeben könnte und eventuell Gleichstromumformer hätte anwenden müssen, um die Hintereinanderschaltung der Apparate zu umgehen, so war natürlich auch schon von diesem Gesichtspunkte aus die Lieferung hochgespannten Drehstromes an die chemische Industrie das Vorteilhafteste.

Als allgemeine Type wurde die von Dobrowolsky in der E. T. Z. 1894 beschriebene Drehstrommaschine mit ruhender Wickelung und rotierendem Polhörnerrade gewählt, weil die Maschinen dieses Typus eine weit grössere Anschmiegung an verschiedene zu berücksichtigende Verhältnisse gestatten, als viele andere Bauarten. Namentlich ermöglichten sie, was für Rheinfelden besonders wichtig war, die Unterbringung einer grossen Polzahl (165) auf einem mässigen Durchmesser und die Erregung der Pole ohne abnorm grosse Kupfermassen und mit geringem Erregerstrom.

Ihrer prinzipiellen Anordnung nach bestehen diese Maschinen aus zwei sogenannten Ankerringen, die durch ein aus Gusseisen oder Stahl gebildetes Gehäuse mechanisch und magnetisch fest miteinander verbunden sind. Die Ankerringe bestehen aus einzelnen, gestanzten Eisenblechen, die in Löchern, bezw. Nuten die induzierten oder Ankerspulen tragen. Zwischen den beiden Ankern ist die mit dem Gehäuse fest verbundene grosse Magnetspule gelagert. Der rotierende Teil der Maschine bildet eine Art Schaufel oder Zahnrad und besteht im wesentlichen aus mehreren prismatischen Stahlklötzen, die den magnetischen Kreislauf in der aus der Figur ersichtlichen Weise zwischen den Ankern schliessen. Die magnetische Strömung verläuft vollkommen homogen durch den Mantel und die beiden Ankerringe, wenn sie durch die beweglichen Polstücke geschlossen wird; bei der Drehung des Polrades wandern die Stellen höchster magnetischer Dichte an der Oberfläche der beiden Anker entlang, so dass die Ankerspulen eine Induktion erfahren. Die Versetzung der Spulen in Bezug auf die Pole ermöglicht die Abnahme von Mehrphasenstrom.

Die Betriebssicherheit erforderte schliesslich ein Aufhängen der Hauptwelle, durch welche Turbinen und Dynamos untereinander verkuppelt waren, eine Aufgabe, welche ebenfalls mit grossem Geschick gelöst wurde. Es gelang dies dadurch, dass Turbinen und Dynamos in oben liegende Ringlager gehängt wurden, welche durch unter 20 bis 25 Atm. Druck arbeitende Oeldruckpumpen geschmiert werden. Die Ringstützen der Leiträder werden von den Oeldruckpumpen durch Oeldruckregulatoren selbstthätig bedient, können aber auch von Hand gespeist werden.

Auch die Anlage für die Aluminium- und Carbidwerke zu Lend-Gastein ist ein Werk Intzes. Es steht hier ein nutzbares Gefälle von 96 m bei einer Maximalwassermenge von 8 cbm per Sekunde zur Verfügung, und ist die Anlage für eine normale Nutzleistung von 7500 PS gebaut worden; sie enthält fünf Hochdruckturbinen von je 750 PS Nutzleistung bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 150 per Minute und vier Hochdruckturbinen von je 1150 PS bei 525 Umdrehungen per Minute. Für die Carbidfabrik sind Wechselstromdynamos, für die Aluminiumfabrik Gleichstromdynamos gewählt worden. Die Ausführung des Baues war der Firma Pittel & Brausewetter, Wien,

Fig. 48.

Fig. 47.

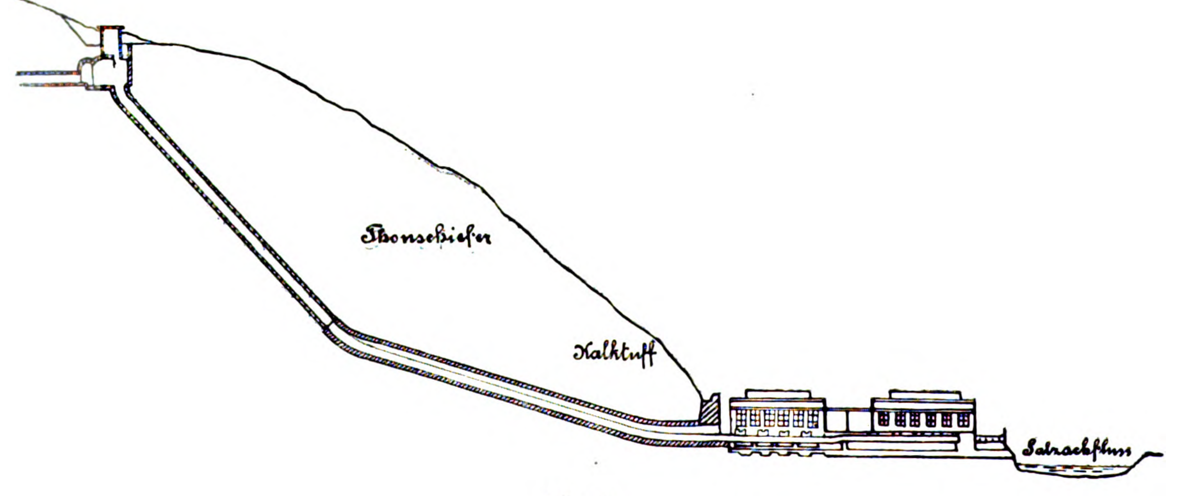


Fig. 49.

übertragen; die Turbinen sind von der Firma Escher, Wyss & Co., die Dynamos von Oerlikon in Zürich geliefert worden. Die Fabriken selbst sind von der Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft Neuhausen, welche auch Eigentümerin der Anlage ist, erbaut worden.

Die beigefügten Pläne (Fig. 47, 48 und 49 stellen die Lage und einige Einzelheiten der Wasserkraftanlage dar.

In Deutschland sind wir bekanntlich sehr arm an grossen Wasserkräften, und verdienen daher die besonders durch Herrn Geheimrat Professor Intze in Aachen geförderten Bestrebungen, die durch unsere Flussläufe verursachten Wasserschäden unter Schaffung grosser Wassersammelbecken, also auch grosser Kraftspeicher, zu beseitigen, die allgemeinste Beachtung. Ueber die wirtschaftliche Bedeutung der Remscheider Thalsperre, als eines der ersten dieser Werke, sind ja gerade während der letzten Jahre so zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, dass es nur eines Hinweises darauf bedarf, um diese bedeutungsvolle Arbeit Intzes wieder ins Gedächtnis zurück zu rufen.

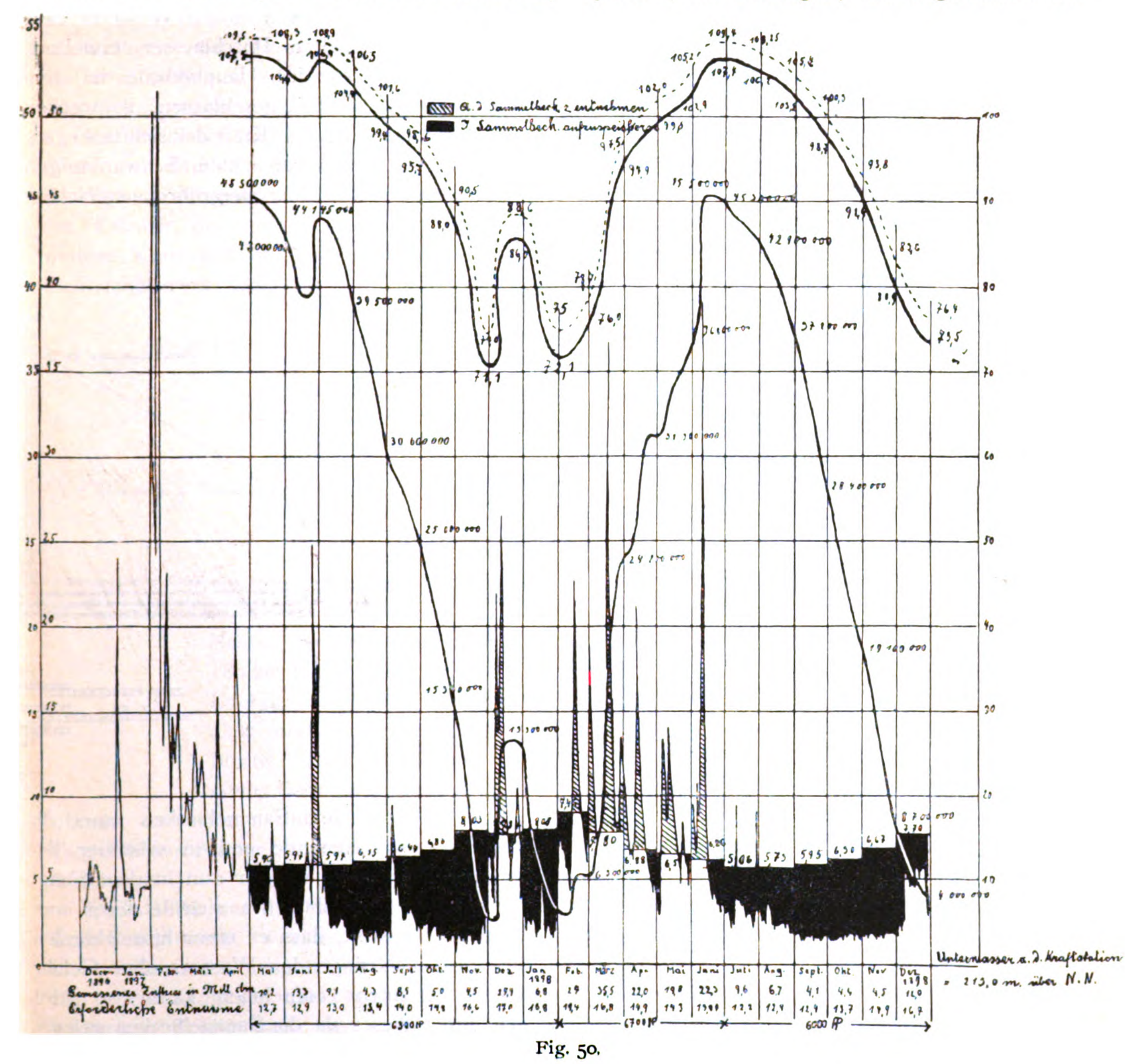


Fig. 50.

Ueber ein neueres, augenblicklich im Bau begriffenes Werk Intzes, die Thalsperre im Urfthale mit der dazu gehörigen Kraftanlage bei Heimbach a. d. Ruhr, mag es gestattet sein, einige uns von Herrn Geheimrat Intze zur Verfügung gestellte Angaben und Skizzen beizufügen.

Ein ganz besonders interessantes Bild zeigt uns das Diagramm Fig. 50. Wir sehen hier die schroff wechselnden Kurven der in dem Niederschlagsgebiete dieser Kraftstation während der verschiedenen Jahreszeiten fallenden Wassermengen, in Gegenüberstellung mit den nach Fertigstellung dieses grossen Regulators gegebenen Wasserverhältnissen. Ein einziger Blick auf diese Figur muss uns die Bedeutung dieser Arbeiten sofort klar machen.

Was die Einzelheiten der Ausführung dieser Anlage betrifft, so sei hier besonders auf eine wichtige und dabei doch ganz einfache, hier zum ersten Male von Intze in Anwendung gebrachte Vorrichtung hingewiesen, durch welche die bei schnellem Abstellen einzelner Turbinen oder der ganzen Turbinenanlage bisher so gefährlichen Stösse und Erschütterungen in der Rohrleitung beseitigt werden. Es bedarf ja nur einer kurzen Ueberlegung, um einzusehen, welche Wirkung eine lange in Bewegung befindliche Wassersäule auf die sie einschliessende Rohrleitung, besonders aber auf ihre tiefer liegenden Enden ausüben muss, wenn man gezwungen ist, die Wasserzufuhr zu der Kraftstation schnell abzustellen. Die lebendige Kraft der ungeheuren Wassersäule verursacht bis zur Herstellung des Ruhezustandes derartige Vibrationen, dass man trotz aller Sicherheitsmaassregeln in steter Gefahr schwebt oder zu schweben glaubt. Wie wir aus Fig. 51 und 52 sehen, ist an dem Abhange des Berges, wo die Rohrleitungen in den von dem Wasserbecken kommenden Tunnel eingelegt sind, ein Steigrohr geschaffen, welches sich etwa in der Nähe des höchsten Wasserniveaus auf seinen doppelten Durchmesser erweitert. Wird jetzt eines der Hauptventile in dem Turbinenhause schnell geschlossen, so werden die durch die lebendige Kraft der sich bewegenden Wassersäule verursachten Schwankungen sich sehr schnell in dem Steigrohre ausgleichen,

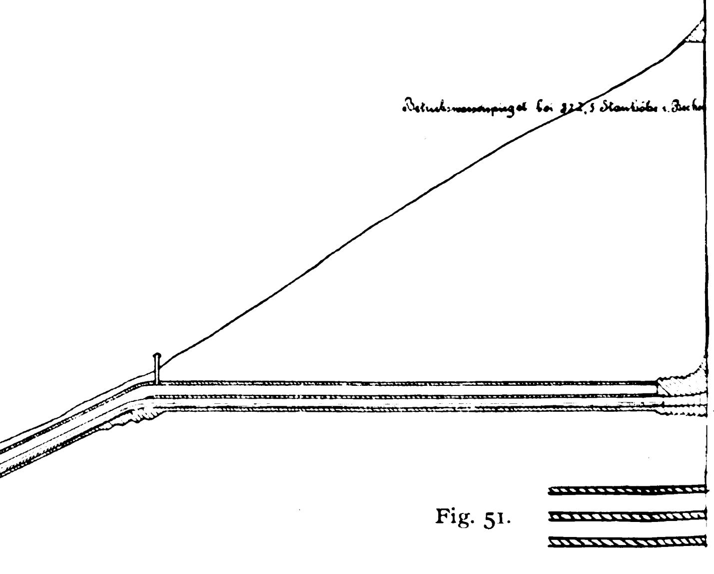


Fig. 51.

indem das von dem Sammelbecken innerhalb des Tunnels kommende und in schneller Bewegung befindliche Wasser nun in dem Steigrohre aufwärts treibt. Da sich letzteres nun oben so erweitert, dass es einen hinreichenden Teil des nachdringenden Wassers ohne Gefahr des Ueberlaufens aufnehmen kann, so wird sich durch dieses an die Sammelbecken gelegte kommunizierende Rohr die Druck- und Niveau-Differenz sehr bald ausgleichen, ohne dass die nach unten führende, im Vergleich zu der Länge des Tunnels kurze Rohrleitung dadurch in merklicher Weise beansprucht werden würde.

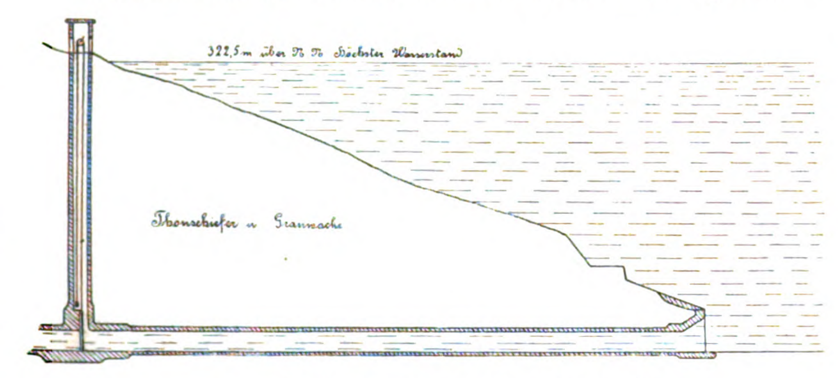
Die Kraftstation, welche auf eine zeitweise Maximalleistung von 10000 Nutzpferdekräften berechnet ist, enthält 8 Hochdruckturbinen von je 1250 PS. Als mittlere Leistung werden jedoch von dieser Anlage nur 5400, in 7200 Arbeits-



stunden dauernd zu leistende Pferdestärken erwartet.

Ueber die nun vom Preussischen Herren-Hause genehmigten Projekte Intzes für Schlesien hoffen wir auch bald berichten zu können.

Wenn ich den Bericht über die Wasserkraftanlagen mit einer Arbeit Oscar von Millers schliesse, so liegt es mir selbstverständlich fern, dieselben ihrem Werte nach als die letzten dieser Reihe zu kennzeichnen. War doch von Miller, der ehemalige technische Direktor der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, der Erbauer der ersten Drehstromanlage für weitere Kraftübertragung in Deutschland. Das Elektrizitätswerk Lauffen-Heilbronn am



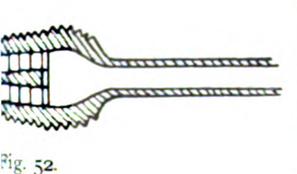


Fig. 52.

Neckar, welches 1891 durch eine 180 km lange Leitung elektrische Energie nach der Frankfurter elektrotechnischen Ausstellung führte, ist sein Werk. Aus einem Berichte über die in seinem Bureau entworfenen und unter seiner Leitung ausgeführten Anlagen entnehmen wir darüber folgendes:

Ende 1889 war das Württembergische Portland-Cementwerk, welches über eine grosse, nicht vollkommen ausgenützte Wasserkraft verfügt, dem Gedanken näher getreten, die überschüssigen Kräfte nach der 10 km entfernten Stadt Heilbronn zur elektrischen Licht- und Kraftversorgung zu übertragen.

Nach ergebnislosen Verhandlungen mit verschiedenen Firmen wurde dieses Elektrizitätswerk dem technischen Bureau Oscar von Miller zur Ausführung in General-Entreprise übertragen. Die weite Entfernung der Kraftquelle von der mit Elektrizität zu versorgenden Stadt machte eine lange Fernleitung erforderlich, und für eine solche lagen damals nur ganz vereinzelte und versuchsartige Beispiele vor.

Herr von Miller empfahl zur Lösung dieser Aufgabe das gerade damals von mehreren elektrischen Firmen bedeutend verbesserte Mehrphasenstrom- oder Drehstromsystem, welches neben einer billigen und ökonomischen Fernleitung die Benützung besonders einfacher Elektromotoren ermöglichte.

Das Elektrizitätswerk gelangte wie folgt zur Ausführung:

In der Centralstation in Lauffen wurden drei Drehstrom-Dynamos der Maschinenfabrik Oerlikon mit einer Leistung von je 300 PS aufgestellt. Diese Drehstrommaschinen erzeugten Ströme von je 4000 Ampère bei 50 Volt. Diese niedrige Stromspannung wurde durch Primärtransformatoren auf 5000 Volt erhöht, da zu jener Zeit die direkte Erzeugung einer so hohen Spannung, welche mit Rücksicht auf die lange Fernleitung unbedingt nötig war, in den Maschinen selbst noch als unsicher und gefährlich galt.

Der hochgespannte Strom wird mittels einer 11 km langen oberirdischen Fernleitung, welche aus drei blanken Kupferdrähten von je 6 mm Durchmesser besteht, nach Heilbronn übertragen. Für derartige Hochspannungsleitungen, welche neben Hauptstrassen angebracht werden sollten, waren damals weder Vorbilder noch staatliche Vorschriften vorhanden, und es war das Verdienst des Kgl. Bayerischen Oberingenieurs Beringer, für derartige Leitungen zweckmässige Normen in Vorschlag gebracht zu haben.

An der Stadtgrenze, an welcher die oberirdische Leitung in unterirdische Kabel übergeht, wurde der elektrische Strom von 5000 Volt durch Sekundärtransformatoren auf 1500 Volt reduziert, weil die damals vorhandenen Kabel die Fortleitung von Strömen mit 5000 Volt Spannung nicht mit genügender Sicherheit gestatteten.

Von der Sekundärstation aus wurde ein Hochspannungsnetz mit Kabeln von Siemens & Halske durch die ganze Stadt verlegt.

An das Hochspannungsnetz wurden sodann kleine Transformatoren angeschlossen, die in

eisernen Anschlagsäulen untergebracht wurden, und welche den elektrischen Strom von 1500 Volt auf die eigentliche Konsumspannung von 100 Volt umwandelten.

An diese Transformatorstation ist ein unterirdisch verlegtes Verteilungsnetz angeschlossen, welches alle Strassen der Stadt durchzieht, und von dem die einzelnen Hausanschlüsse abzweigen.

Durch die Anordnung eines besonderen sekundären Verteilungsnetzes, dessen Ausführbarkeit vielfach bestritten wurde, liess sich, gegenüber dem früher üblichen System der Einzeltransformatoren, der grosse Vorteil erzielen, dass grosse und dadurch sichere und billige Transformatorentypen zur Anwendung kamen, dass der Stromverlust in den Transformatoren verringert wurde, und dass nicht mehr bei den Konsumenten selbst die Aufstellung von Transformatoren mit den hierbei oft verbundenen Gefahren und Unbequemlichkeiten nötig war.

Von dem noch im Bau begriffenen Werk wurde nun gelegentlich der Frankfurter elektrotechnischen Ausstellung 1891, wie bekannt, der erste Kraftübertragungsversuch auf eine grössere Entfernung (178 km) gemacht.

(Fortsetzung folgt.)

BEITRÄGE ZUR THEORIE DER ROTATION VON ELEKTROLYTEN DURCH MAGNETISCHE FELDER.

Von *Ottokar Urbasch,* Ingenieur.



ie hier entwickelte Anschauung, mit den sie ergänzenden Versuchen, hat den Zweck, einen Zusammenhang herzustellen zwischen den Vorstellungen über die Stromleitung von Elektrolyten und der elektromagnetischen Stromtheorie. Auch sollen diese Betrachtungen, welche sich auf zum Teil bereits bekannte, zum Teil hier vorgeführte Experimente stützen, eine Lücke ausfüllen, die durch die modernen Ansichten über die Stromleitung von Elektrolyten auf diesem Gebiete entstanden ist.

Der Rotation des Quecksilbers, welches vom elektrischen Strom durchflossen wird und sich im magnetischen Feld befindet, entspricht ein analoger Versuch mit einem Elektrolyten, und die Aehnlichkeit der beiden Experimente begünstigt die Erklärung, dass in dem einen wie in dem andern Fall die Rotation wie bei festen metallischen Leitern erfolgt. Berücksichtigt man jedoch, dass die neuen Theorieen über die Stromleitung von in Isolatoren gelösten Salzen darauf hinauslaufen, dass die mit positiver und negativer Elektrizität geladenen Atome und Atomgruppen sich in entgegengesetzter Richtung mit ihnen eigenen Geschwindigkeiten bewegen, so ergiebt sich, dass auch in der Erklärung der in Rede stehenden Drehung, wegen der diskontinuierlichen Anordnung der Elektrizität auf den Ionen, eine Richtigstellung erfolgen muss.

Wird ein Elektrolyt, der sich unter den bezüglichen Einflüssen befindet, bewegt, so hat dies zur Voraussetzung, dass die mit positiver und negativer Elektrizität geladenen Ionen durch ihre entgegengerichtete Wanderung ein neues magnetisches Feld erzeugen, das mit dem vorhandenen die Ursache der Bewegung des Elektrolyten bildet. Die Entstehung des neuen Magnetfeldes hat man sich so vorzustellen, dass die positiv geladenen Ionen durch ihre Bewegung in bestimmtem Sinne einen Kraftlinienfluss erzeugen, der sich zum gleichgerichteten Kraftlinienfluss, der durch die negativen, in entgegengesetztem Sinne wandernden Ionen entstanden ist, addiert. Der resultierende Kraftfluss umschliesst ringförmig die infolge des Stromdurchganges bewegten Ionen. Da ein solcher Kraftfluss, wenn er von einem andern Magnetfeld geschnitten wird, einen seitlichen Bewegungsantrieb erhält, so müssen die Ionen, die untrennbar mit dem ringförmigen Feld, das sie durch ihre Bewegung erzeugt haben, verbunden sind, ebenfalls einen seitlichen Antrieb erhalten. Sie müssen sich also durch den Isolator hindurch zu bewegen suchen, und da sie in diesem einen grösseren Reibungswiderstand erfahren, als dieser an den Gefässwänden und in sich selbst, so nehmen sie ihn in ihrer Bewegung mit.

Dass bewegte Ionen ein Kraftfeld erzeugen können, stimmt auch mit den von Physikern angestellten Versuchen überein, dass bewegte statische Elektrizität einen Magneten beeinflusst, wie ein galvanischer Strom. Diese Versuche,



die in der Weise ausgeführt wurden, dass über einer mit statischer Elektrizität geladenen rotierenden Scheibe unter den geeigneten Vorsichtsmaassregeln eine Magnetnadel beobachtet wurde, haben ergeben, dass die Beeinflussung der Nadel proportional ist der Menge und Geschwindigkeit der bewegten Elektrizität, und dass die Richtung der Beeinflussung davon abhängig ist, ob positive oder negative Elektrizität bewegt wird. Es hat sich auch gezeigt, dass positive und negative Elektrizitäten im entgegengesetzten Sinn bewegt, die Nadel im gleichen Sinn abzulenken vermögen, also ein gleichgerichtetes Magnetfeld erzeugen. Der zuletzt erwähnte Versuch entspricht vollständig einem stromdurchflossenen Elektrolyten, in welchem die entgegengesetzt geladenen Ionen sich gegeneinander bewegen und daher ein gleichgerichtetes Magnetfeld erzeugen müssen.

Es ist sonderbar, dass Gebiete, die auf den ersten Blick so getrennt zu liegen scheinen, in nahem Zusammenhang stehen; ja, es ist sogar möglich, aus magnetoelektrochemischen Erscheinungen Schlüsse zu ziehen, die bisher durch rein physikalische Versuche noch nicht bewiesen wurden.

Verwendet man nämlich bei einem Transformator als sekundäre Windung einen Elektrolyten, der in sich geschlossen ist, so werden, genau wie in einem metallischen Leiter, Ströme induziert. Wenn nun in einem Elektrolyten ein Strom fliesst, so bewegen sich die positiv und negativ geladenen Ionen entgegengesetzt, d. h. also, dass mit statischer Elektrizität geladene Masseteilchen in einem sich schneidenden Kraftfeld einen Bewegungsantrieb erfahren, dessen Bestimmungsgrössen nach den gewöhnlichen Induktionsgesetzen ermittelt werden. Dieser Bewegungsantrieb hat zur Voraussetzung, dass ein Kraftlinienfeld, welches das elektrostatische Feld eines Körpers schneidet, um diesen herum ein ringförmiges Magnetfeld erzeugt. — Diese Schlussfolgerung dürfte auf rein physikalischem Gebiet kaum eine experimentelle Bestätigung gefunden haben.

Wenn man daran festhält, dass die Grösse der Kraft, mit welcher ein Magnetfeld ein bewegtes Ion beeinflusst, proportional ist der elektrischen Ladung, der Wanderungsgeschwindigkeit, der Feldstärke des magnetischen Feldes und einer Winkelfunktion, die den Winkel charakterisiert, den die Kraftlinienrichtung mit der Wanderungsrichtung des Ions einschliesst, so werden die nachfolgenden Versuche, die zur Stütze der ausgesprochenen Ansichten dienen sollen, leicht zu verstehen sein.

Es werden zwei Elektrolyten in einem Glasschälchen übereinander geschichtet (konz. H_2SO_4 und verd. H_2SO_4; konz. $CuCl_2$ und HCl) und in ein kräftiges Magnetfeld gebracht, dessen

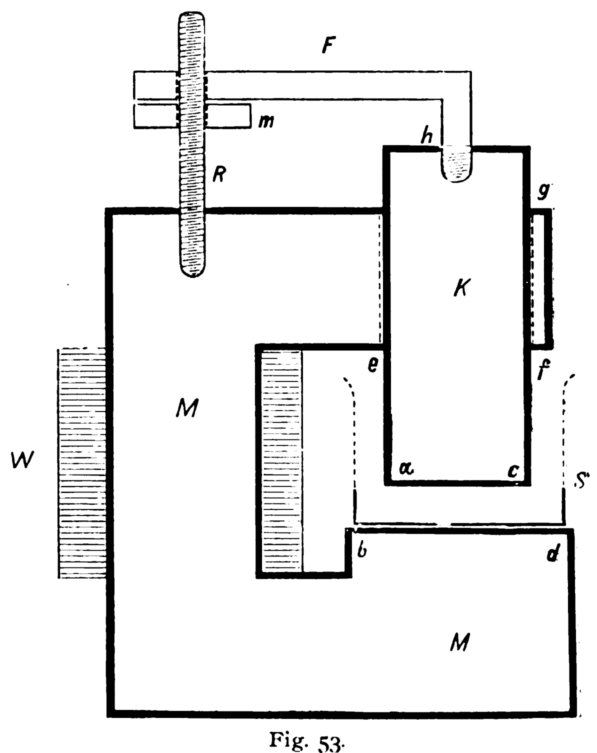


Fig. 53.

W Windungen des Elektromagnetes *M*; *K* Eisenkern, verschiebbar mittels der Führung *F*, der Schraube *R* und der Schraubenmutter *m*; *efgh* Bohrung im Elektromagnet *M* für den Eisenkern *K*; *abcd* Luftzwischenraum, in welchem das divergente Feld entsteht; *S* Schälchen oder Becherglas zur Ausführung der Versuche.

Kraftlinien wie Kegelstrahlen divergieren. Dieses divergente Feld, welches im Mittel 6000 bis 10000 Kraftlinien pro Quadratcentimeter besitzt, wird von einem Elektromagneten geliefert, (siehe Fig. 53) und seine Divergenz im Luftzwischenraum erzielt, indem der Eisenquerschnitt, aus welchem die Kraftlinien ausmünden, verschieden ist von dem, welchem sie zufliessen. Bei dieser Versuchsanordnung kann man eine deutliche Rotation der Flüssigkeiten wahrnehmen, welche besonders dann genau zu sehen

ist, wenn die Flüssigkeit mit Bärlappsamen bestreut wird. Giebt man dem Magnetfeld durch Ummagnetisieren die entgegengesetzte Richtung, so beginnt die Flüssigkeit im verkehrten Sinn zu rotieren. Man hat dadurch ein sicheres Mittel in der Hand, um eventuelle Strömungen, die in der Flüssigkeit durch andere Umstände verursacht wurden, von der beabsichtigten zu unterscheiden. — Die Drehung der Flüssigkeit dauert so lange an, als noch eine Trennungsfläche zwischen den Elektrolyten zu beobachten ist, was bekanntlich eine geraume Zeit stattfindet.

Der Sinn der Drehung ist auch abhängig von der Natur der Elektrolyten. Schichtet man über konz. $CuCl_2$-Lösung verdünnte HCl, so wird bei einer bestimmten Richtung des magnetischen Feldes eine gewisse Rotationsrichtung zu sehen sein. Verwendet man nun statt der verdünnten HCl konzentrierte HCl, so bewegt sich die Flüssigkeit in entgegengesetztem Sinne. Aus diesem Experiment lässt sich folgern, dass bei einer ganz bestimmten Ionenkonzentration überhaupt keine Drehung zu sehen sein wird, und in der That wird dieser Schluss durch die angestellten Versuche bestätigt.

Die Experimente erscheinen deshalb so auffällig, weil keine metallischen Elektroden in die Elektrolyten eintauchen; die Erklärung lässt sich jedoch ungezwungen mit dem im vorstehenden Gesagten geben. Nämlich:

„An der Trennungsfläche der Elektrolyten werden infolge des osmotischen Druckes die Ionen, welche für diese Erscheinung in Betracht kommen, senkrecht zur Trennungsfläche bewegt, und da im allgemeinen verschiedene Konzentrationen und Wanderungsgeschwindigkeiten vorausgesetzt sind, so wird in einem Querschnitt, welcher der Trennungsfläche unendlich nahe ist, ein Ueberschuss an einer „bewegten" Elektrizitätsart entstehen, der ein ringförmiges Magnetfeld erzeugt, welches, in Verbindung mit dem divergierenden Kraftfeld, die Drehung bewirkt[1])."
Ein Beispiel[2]) möge zur Erläuterung dienen.

Zwei Lösungen von verschieden konzentrierter HCl werden übereinander geschichtet. Der osmotische Druck treibt die Ionen der konzentrierteren Lösung senkrecht zur Berührungsfläche in die verdünnte HCl. Da jedoch die Wanderungsgeschwindigkeit des H-Ions grösser ist, als jene des Cl-Ions, so wird eine grössere Menge positiver Elektrizität in die verdünntere Lösung befördert. Nun tritt, infolge der entgegengesetzten elektrostatischen Ladung der Ionen, schon nach sehr kurzer Zeit eine gleichmässige Bewegung des Anions und des Kations ein, und es müsste der Ueberschuss an bewegter Elektrizität verschwinden. Weil jedoch die Trennungsfläche aufrecht erhalten bleibt, so wird dieser Ueberschuss an bewegter Elektrizität nachgeliefert, und es muss daher die Rotation der Flüssigkeit so lange erfolgen, als noch eine Trennungsfläche vorhanden ist.

Wenn die hier gegebene Anschauung richtig ist, so muss die Drehungsrichtung der Flüssigkeit im vorhinein z. B. nach der Ampèreschen Schwimmerregel zu bestimmen sein. Thatsächlich hat sich die beaobchtete Rotationsrichtung mit der vorhergesagten in allen Versuchen als übereinstimmend erwiesen.

Es wird nun die Erklärung der folgenden Experimente keine Schwierigkeiten bieten.

Ein Metallscheibchen wird auf einer Seite mit Paraffin überzogen und in einem Schälchen mit einem Lösungsmittel (Säure, Lauge) in das oben charakterisierte Magnetfeld gebracht. Auch hier ist eine deutliche Rotation der Flüssigkeit zu sehen. Der Sinn der Drehung ist ebenfalls abhängig von der Richtung der Kraftlinien und der Konzentration des Lösungsmittels.

Zur Erklärung sei bemerkt, dass sich beim Lösen des Metalles ein Metallsalz bildet, welches, in dünner Schicht an der Oberfläche des Scheibchens sich befindend, im Verein mit dem Lösungsmittel einen Ueberschuss an bewegter Elektrizität der einen Art auf gleiche Weise erzeugt, wie es beim ersten Experimente der Fall war.

Es ist auch jetzt einzusehen, warum das Scheibchen einseitig mit Paraffin bedeckt sein muss. Wäre es blank, so würde die Auflösung auf beiden Seiten erfolgen, da es nicht vollständig auf dem Boden des Schälchens aufliegt; es käme zur Bildung des Metallsalzes zu beiden Seiten, und da die Ionen des entstandenen Salzes im „entgegengesetzten Sinn" in dem

1) Siehe „Theoret. Chemie" von Nernst, S. 356 bis 363.

2) Das Beispiel ist mit Rücksicht auf die im angegebenen Buche enthaltenen Ausführungen gewählt.

Lösungsmittel sich bewegen, so entstünden „im entgegengesetzten Sinn bewegte gleiche Elektrizitäten", und man würde zwei Strömungen bemerken. Beim Ausführen des Experimentes in dieser Art beobachtet man die beiden sich mehr oder weniger störenden Strömungen, und es ist daher gut, die eine im vorhinein auf die angegebene Weise zu unterdrücken.

Am schönsten treten diese Erscheinungen dann auf, wenn man ein Metall durch ein anderes aus seiner Salzlösung fällt: (Zn, $CuSO_4$). Die Versuche werden mit einseitig paraffinierten Metallscheibchen ausgeführt, und man beobachtet bei konzentrierter Lösung Umfangsgeschwindigkeiten von 5 bis 10 cm in der Sekunde. Alle Erscheinungen, die bei den ersten zwei Versuchen bemerkt wurden, wiederholen sich; die Erklärung ist ebenfalls die gleiche.

Die Empfindlichkeit dieser Experimente ist eine sehr grosse, was daraus erhellt, dass $\left[\frac{n}{100}\right] HNO_3$, die zur Lösung eines Zinkbleches benützt wurde, eine noch merkbare Rotation ergab.

Weitere in dieses Gebiet einschlägige Experimente, sowie eine umfassende Darstellung des hier kurz vorgebrachten Materials, finden sich in meiner Dissertation. (Giessen, 1900.) Auch enthält diese ausführliche Abhandlung die mathematische Darstellung des Stoffes, sowie naheliegende Folgerungen in Bezug auf die Bestimmung von Wanderungsgeschwindigkeiten und anderen wichtigen Grössen.

Giessen, im Juli 1900, Physikalisch-chemisches Laboratorium von Prof. Elbs.

RÜHRER UND ELEKTRODENRÜHRER MIT GASDICHTEM VERSCHLUSS.

Von *Walther Löb.*

(Mitteilung aus dem Bonner Universitäts-Laboratorium.)



Die im folgenden beschriebenen Rührer[1]) haben sich für elektrolytische Prozesse, welche bei intensiver Rührung die Messung entweichender Gase erforderten, gut bewährt. In der Annahme, manchem Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, gebe ich an Hand schematischer Zeichnungen eine kurze Beschreibung.

In Fig. 54 sei *A* ein mit einer Flüssigkeit angefülltes Gefäss, welches durch den einmal durchbohrten Gummipfropfen *B* fest verschlossen ist. Durch die Durchbohrung wird das ruhende Lager *C*, das aus Glas oder einem von Quecksilber nicht angreifbaren Metall besteht, eingeführt, so dass es in fester Stellung gehalten ist. In dem Lager läuft ein Rührer von beliebiger Form, — in der Abbildung ist der bekannte Wittsche Rührer dargestellt — welcher aus dem starken Glasstab *D*, dem Rührwerk *E*, und der Holzrolle *H* besteht, die in bekannter Weise durch den durchbohrten Gummipfropfen *I* befestigt ist und mittels Schnurlaufes mit der Turbine oder einem andern Antriebwerk in Verbindung steht.

Oberhalb der Rührkugel *E* ist nun das kelchartige Gefäss *F* angeschmolzen, welches mit Quecksilber *G* gefüllt wird, so dass das Lager *C* in dasselbe taucht, ohne die Wandungen von *F* zu berühren. Diese Stellung lässt sich durch die Höhe von *H* ohne weiteres herstellen, da das Lager *C* in fester Stellung ist und der ganze Rührer mit *F* und dem Quecksilber durch den Gummipfropfen *I* und die Holzrolle *H*, welche lose auf dem Lager *C* liegt, gehalten wird. Die Reibung des rotierenden Quecksilbers gegen das ruhende Lager ist völlig belanglos; ein Herausspritzen des Quecksilbers ist durch die Form von *F* verhindert. Es ist klar, dass das Quecksilber einen gasdichten Verschluss für die sonst offene Bahn zwischen Rührstab *D* und Lager *C* darstellt. Diese einfache Vorrichtung lässt sich natürlich an Rührer jeglicher Form anbringen. Das Flüssigkeitsniveau im Gefäss *A* darf die Höhe des Ansatzstückes *F* nicht ganz erreichen. Letzteres lässt sich selbstverständlich bis unmittelbar unter den Gummipfropfen *B* führen.

1) Dieselben werden nach meiner Angabe von der Firma Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller-Bonn, welche Gebrauchsmusterschutz für dieselben nachgesucht hat, angefertigt und sind von dort zu beziehen.



Auf demselben Prinzip beruht der in Fig. 55 im Durchschnitt dargestellte Elektrodenrührer, bei welchem also die eigentliche Rührvorrichtung durch die Elektrode selbst gebildet wird. Anstatt des Glasstabes wird ein starkwandiges, enges Glasrohr D verwandt, an dessen unteres Ende das weitere Glasrohr F angeschmolzen ist, welches das abschliessende Quecksilber G aufnimmt. In dasselbe taucht wieder das ruhende Platinstiftchen H in dasselbe etwa $^1/_4$ cm hineinragt.

O wird mit Quecksilber K etwa 1 cm hoch gefüllt und nun von oben der zur Stromquelle führende Draht eingetaucht, welcher durch ein

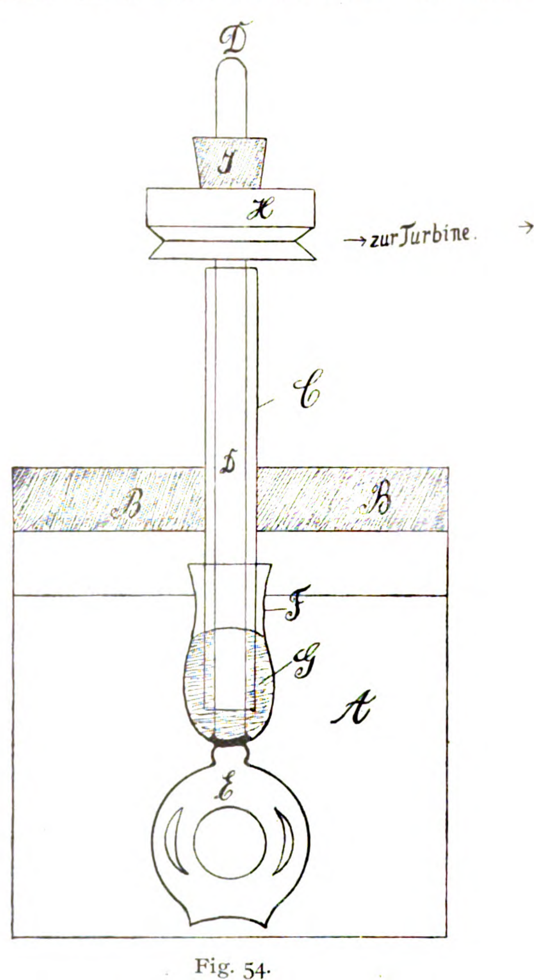


Fig. 54.

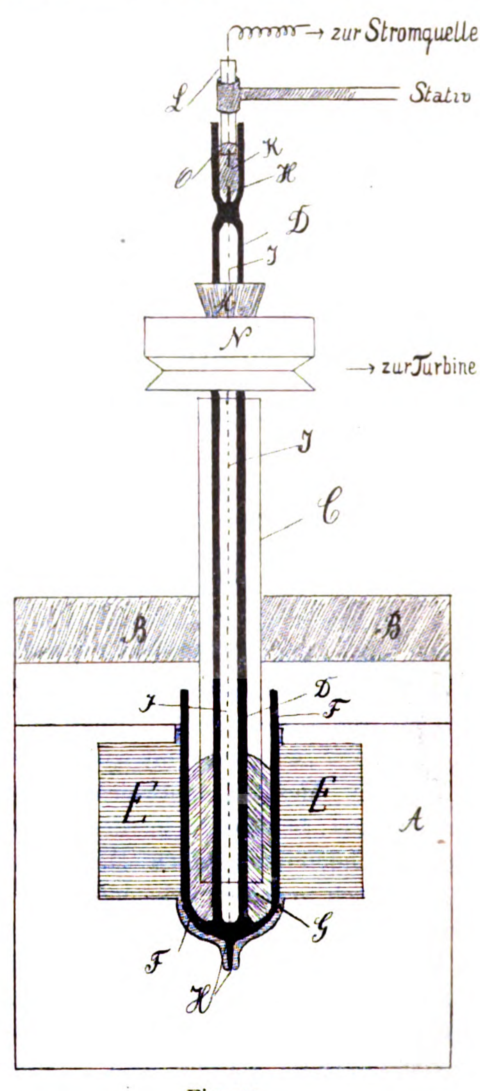


Fig. 55.

Lager C, während N die durch den Gummipfropfen M gehaltene Holzrolle darstellt.

Durch das Glasrohr D ist nun ein Nickeldraht I — gestrichelt gezeichnet — geführt, an dessen Enden Platinstifte angelötet sind, so dass unten und oben nur ein kurzes, starkes Platinstiftchen H aus den abgeschmolzenen Enden des Glasrohres D herausragt. Auf das obere Ende von D ist ferner das kurze offene Glasrohr O — aus dem gleichen Glase wie D angefertigt — so angeschmolzen, dass das Glasröhrchen L, das seinerseits in einem Stativ befestigt ist, unverrückbar in seiner Lage festgehalten wird.

Bei Stromschluss ist also der Kontakt bis zur unteren Platinspitze H vermittelt, ohne dass bei der Thätigkeit des Rührers irgend eine Reibung sich störend bemerkbar macht; gleichzeitig ist der luftdichte Verschluss, wie bei dem ersten Rührer, gewährleistet.

Als Elektroden verwandte ich Hülsen aus verschiedenem Metall, wie Nickel, Nickeldraht-

netz, Kupfer u. s. w., welche genau auf das weitere Glasrohr *F* passen. Diese Hülsen verjüngen sich nach unten zu einem kleinen Röhrchen aus gleichem Metall, das mit fester Reibung über den unteren Platinstift *H* geschoben wird. Die Hülsen sitzen vollständig fest und stehen durch *H* mit der Stromquelle in Verbindung. Zwei oder mehrere an der Hülse angebrachte Flügel *E* aus dem Elektrodenmetall sorgen für intensive Rührung.

Die Rührer haben bei tagelang durchgeführten Versuchen ohne jede Störung funktioniert. Statt des unteren Platinstiftes *H* kann man auch den Draht *I*, der in diesem Falle aus dem Elektrodenmetall bestehen muss, unten so lang herausragen lassen, dass man die Elektrode durch Umwickeln mit ihm an dem Glasrohr *F* befestigt und gleichzeitig so die Stromzuführung herstellt.

ÜBER DIE VERFOLGUNG ELEKTROLYTISCHER REDUKTIONSPROZESSE DURCH MESSUNG DES AN DER KATHODE UNBENUTZT ENTWEICHENDEN WASSERSTOFFES.

Von *K. Elbs*



In einer inhaltreichen Abhandlung (Zeitschrift für physik. Chemie 34, 187—228, und B. Ber. 33, 2209 bis 2224): „Ueber den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung" beschreibt J. Tafel seine Untersuchungsmethode. Ihr Wesen besteht darin, dass die Reduktion in einer verstöpselten Thonzelle vorgenommen und das aus der Thonzelle austretende Wasserstoffgas fortlaufend gemessen und seine Menge verglichen wird mit der von einem gleichzeitig eingeschalteten Wasserstoffvoltameter gelieferten. Hierbei sagt Tafel in einer Anmerkung, dass ein ähnliches Verfahren vor neun Jahren im „Journ. f. pr. Chemie" 43, 39) von mir angegeben, aber nicht näher beschrieben worden und ihm unbekannt geblieben sei, weil es in der späteren Litteratur nirgends citiert und anscheinend auch von mir nicht mehr benutzt worden sei. Es handelt sich um eine in den Jahren 1889—1890 ausgeführte und 1891 veröffentlichte Arbeit, die thatsächlich sozusagen verschollen war. Auf eine nähere Beschreibung meines Apparates hatte ich damals verzichtet, um dem Wunsche der Publikationskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin nach möglichster Kürze zu entsprechen. Im Sommer 1890 lag die Abhandlung der Publikationskommission vor, wurde schliesslich zurückgewiesen und dann unverändert anfangs 1891 im „Journ. f. pr. Chemie" veröffentlicht. Für mich kann es nur eine Genugthuung sein, wenn ein Fachgenosse zehn Jahre später das nämliche Verfahren, welches die Publikationskommission samt den damit erzielten Resultaten als nicht aufnahmewürdig abgewiesen hat, ganz selbständig neu auffindet und zur Erlangung wertvoller Ergebnisse verwendet.

Nachträglich möchte ich nun einen Teil meines Apparates beschreiben, weil er von dem

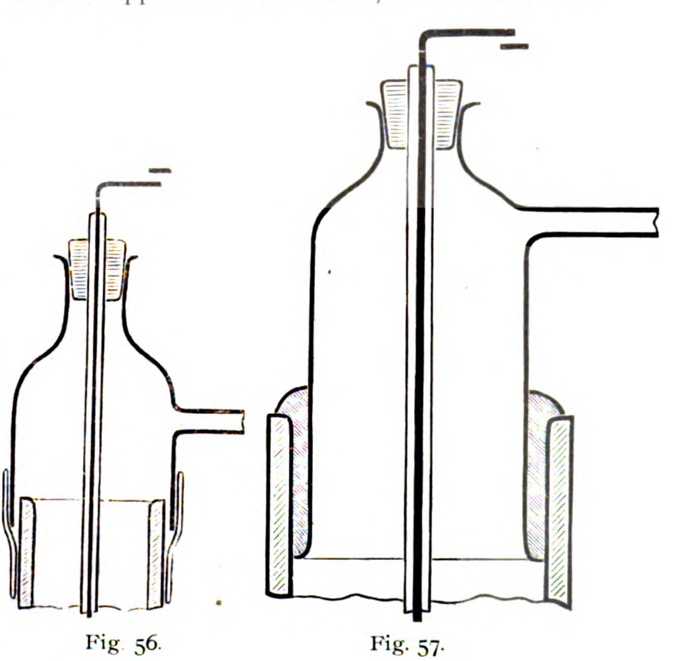


Fig. 56. Fig. 57.

Tafels etwas abweicht und in manchen Fällen Vorteile bietet, da er einen Einblick in die Thonzelle während des Versuches gestattet.

Auf kleine Thonzellen bis zu 4 cm Durchmesser wird ein gläserner Aufsatz (Fig. 56) aufgestülpt und durch einen übergezogenen, dünnwandigen Gummischlauch (Abschnitt eines Gummisaugers) festgehalten; durch den Stopfen

des Halses führt die Stromzuleitung der Elektrode, während das seitliche Rohr den Wasserstoff ableitet. In grössere Thonzellen wird ein Aufsatz gleicher Art eingesetzt und je nach Umständen mit Wachs, Leim, Korkpulver mit Kautschukkitt, Gips und dergleichen festgekittet (Fig. 57). Soll die Elektrode auswechselbar oder aus anderen Gründen der Innenraum der Zelle leicht zugänglich sein, so tritt an Stelle des Aufsatzes ein kurzes Glasrohr von passender Weite, das durch einen Gummistopfen mit den nötigen Durchbohrungen verschlossen wird. Bei Thonzellen von mehr als 7 cm Durchmesser versagt diese Konstruktion meist, weil entweder Undichtigkeiten auftreten oder die Thonzelle springt, auch wenn sie einen glasierten Rand besitzt. Das gasdichte Einsetzen eines Gummistopfens in die Thonzelle selbst lässt sich bei sauren Elektrolyten gewöhnlich gut durchführen, nicht aber bei alkalischen, da in solchen, zumal bei höherer Temperatur, die Thonzellen bald sehr mürbe werden.

Bei orientierenden Versuchen ist das Verfahren in meinem Institute jederzeit vielfach verwendet, aber nicht besonders mehr erwähnt worden, da es beim präparativen Arbeiten mit grösseren Mengen Substanz unbequem ist. Hier empfiehlt es sich entschieden, die Kathode frei zugänglich im äusseren Gefässe zu haben, namentlich, wenn während des Versuches Farbenänderungen oder Ausscheidungen zu beobachten und Zusätze von Reagentien zu machen sind, wie es gerade bei der Reduktion von Nitrokörpern oft vorkommt. Auch Tafel hat in solchen Fällen vorgezogen, in offenen Apparaten zu arbeiten und die Kathode grösser zu machen als die Anode.

Giessen, im Juli 1900.

ELEKTROLYTISCHE BLEICHANLAGE IN BILLINGSFORS (SCHWEDEN).

(Vorläufige Mitteilung.)

Von *J. Hess.*



Vor sechs Wochen wurde für die hiesige Natroncellulose-Fabrik der Billingsfors Aktiebolag eine elektrolytische Bleichanlage in Betrieb gesetzt, welche täglich die Gesamtcelluloseproduktion von 14 Tonnen bleicht.

Der elektrolytische Teil wurde von der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg geliefert und der elektrische Teil von derselben Firma und ihrer schwedischen Vertretung Luth & Roséns Elektriska Aktiebolag in Stockholm.

Zur vollkommenen Bleiche oben erwähnter Cellulose sind täglich 800 bis 840 kg Chlor erforderlich, welche mit 390 PS aus 5,6 Tonnen Stassfurter Steinsalz erzeugt werden. Die aus den Elektrolyseuren ablaufende Bleichlösung hat eine Konzentration von 14 bis 15 g wirksamem Chlor im Liter.

Die Kosten der Erzeugung dieser Chlormenge betragen hier für:

Kraft (inkl. Verzinsung und Amortisationen)	52 Kronen,
Salz	107 „
Löhne	7 „
Amortisationen und Reparaturen	16 „
	182 Kronen.

Da die erzeugte Chlormenge einer Chlorkalkmenge von 2500 kg ($33^1/_3$prozentig) entspricht, so stellen sich 100 kg Chlorkalk-Ersatz zu 7,30 Kronen, exkl. Verzinsung.

Billingsfors, den 22. August 1900.

REPERTORIUM

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ein wichtiges und interessantes Thema behandelt A. Helfenstein in einer Arbeit: **Ueber die Anwendung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.** Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 255—360, (1900). Die erste Bestätigung seines Gesetzes hat Faraday an geschmolzenen Salzen geliefert. Seitdem waren die Bestimmungen an geschmolzenen Salzen nur gelegentliche (Borchers, Oettel, Lorenz), während an wässerigen Lösungen eingehende und genaue Bestimmungen



der Stromausbeute und über die Gründe, durch welche dieselbe beeinflusst werden kann, zu der Gewissheit führten, dass das Faradaysche Gesetz eine ausnahmslose Gültigkeit und den Rang eines Naturgesetzes besitzt. Wenn auch mit Sicherheit anzunehmen ist, dass die Gültigkeit sich auch auf die geschmolzenen Salze erstreckt, so ist Feststellung der Depolarisation, d. h. der sekundären Ursachen der Verminderung der Ausbeute unter das vom Faradayschen Gesetz geforderte Maass, von Wichtigkeit. Verf. benutzte als Zellen V-Röhren, die in einem Ofen, dessen Wärme durch Oeffnung einer Schiebethür reguliert werden konnte, auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurden. Elektroden waren Kohlen, deren Abstand gemessen wurde; die Kathoden-Kohle stand auf der Biegungsstelle, um mit dem geschmolzenen Metall in Kontakt zu bleiben. Die Strommenge wurde durch drei hintereinander geschaltete Kupfervoltameter und einen Strommesser ermittelt.

Bleichlorid. — Beim Wachsen der Temperatur nimmt die Ausbeute ab. Bei 40 Minuten Elektrolyse mit 2 Amp. und 35 mm Elektrodenabstand ergab sich

t	Ausbeute
540°	96,33
600°	92,93
700°	87,57
800°	65,87
900°	37,99
956 Siedep.	0,0.

Bei höheren Stromdichten steigt die Ausbeute ($t = 600°$, Abstand 35 mm).

i	Ausbeute
0,5	80,05
1,0	87,63
2,0	92,93
30	96,7.

Je grösser der Abstand, desto grösser die Ausbeute (600°; 1 Amp.)

Elektrodenentfernung	Ausbeute
2,5	77,5
5,0	79,23
10	81,26
25	85,35
60	87,54.

Weitere Beobachtungen sind: Bei hohen Temperaturen entstehen um die Kathode herum schwarze Nebel von metallischem Blei. Bei längerem Warten wird diese Lösung klar, das Metall löst sich also in der Schmelze. Das gelöste Metall destilliert von der Oberfläche fort, wird auch zum Teil an der Anode von Chlor oxydiert, so dass von der Kathode zur Anode ein Diffusionsgefälle auftritt, welches Reststrom und Verringerung der Ausbeute veranlasst. Durch Versuche wurden diese Fehlerquellen quantitativ verfolgt. Die Elektrolyse geht folgendermaassen vor sich: Frisches Bleichlorid ergiebt an der Kathode Blei, an der Anode Chlor. Das Blei löst sich zunächst schnell im Elektrolyten, der Lösungsvorgang verlangsamt sich, bis zwischen dem Lösungsvorgang einerseits und der Verdampfung des Bleies und seiner Oxydation durch das ebenfalls, aber weniger lösliche Chlor anderseits ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Mechanische Umrührung durch die Gasentwicklung begünstigt den Reststrom. Bei höherer Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit des Metalles zu, der Verlust steigt. Bei höherer Stromdichte überwiegt die Abscheidung mehr und mehr den Verlust; der Verlust nimmt relativ ab. Bei grösserem Elektrodenabstand wird die Bewegung der Schmelze geringer, und die Diffusion wird erschwert, die Ausbeute nimmt also zu.

Diese Fehlerquellen lassen sich nun zum Teil vermeiden. Lässt man das Salz oberhalb der Kathode zufrieren, so kann dort kein Blei mehr fortdestillieren. Arbeitet man dicht oberhalb der Schmelztemperatur des Salzes, so verringert sich die Löslichkeit des Bleies wie auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Kapselt man die Elektroden in Glasröhren ein, die Löcher für die Stromleitung haben, so wird die mechanische Bewegung der Schmelze auf ein Minimum reduziert. Mit solcher Versuchsanordnung und schon gebrauchtem, also an Blei gesättigtem Bleichlorid erhielt Verf. bei 520° und 0,5 bis 1 Amp. eine Stromausbeute von 99,98 %, d. h. so gut wie völlige Uebereinstimmung mit dem Faradayschen Gesetz.

Bleibromid. Schmelzpunkt 480; lässt sich bis 382° unterkühlen; Siedepunkt 921. Ausbeute bei 480° und 1 Amp. 99,94 %. — Bleijodid. Hier nahm die Ausbeute bei steigender Temperatur zunächst ab (von 430 bis 600°), dann aber wieder zu (600 bis 800°), um schliesslich bis 900° wieder zu fallen. Vielleicht bildet sich PbJ_4, welches bei hohen Temperaturen aber wieder dissociiert. Die Ausbeute war bei 480° und 1 Amp. auf 96,48 % zu bringen. — Zinkchlorid. Schmelzpunkt (unscharf) 290°, Siedepunkt 732. Da die Leitfähigkeit gering ist, musste bei höheren Temperaturen (600°) gearbeitet werden. Ausbeute bei 0,5 Amp. 91,88 %. Korrektion nach Diffusionsversuchen ergab 99,38 %. — Zinnchlorür. Schmelzpunkt 280° (?), Siedepunkt 629°. An der Anode findet Bildung von $SnCl_4$ statt. Ausbeute bei 400° und 1,8 Amp. 98,47 %. — Cadmiumchlorid. Schmelzpunkt 565°, Siedepunkt 964°. Der niedrige Siedepunkt des Metalles (770 bis 780°) bedingt grosse Verluste. Ohne Einkapselung der Elektroden erhielt Verf.

keinen Metallregulus, mit Einkapselung aber bis 80 % Ausbeute. — Silberchlorid. Das Metall scheidet sich dendritenförmig ab. Man hatte hier eine zu grosse Ausbeute, weil das Silber wahrscheinlich bei den hohen Temperaturen von dem Porzellan des Elektrolysiergefässes reduziert wird; auch im Anodenraum fand sich reduziertes Silber. — Lösungen, die in *LiCl, KCl, NaCl* wasserfreies Bleichlorid gelöst enthielten, ergaben eine Ausbeute von 98,33 % alkalifreiem Blei bei 680° und 1,5 Amp. — Bei Anwendung eines Thondiaphragmas wurden mit Chlorblei ebenfalls gute Ausbeuten erhalten. H. D.

Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze. F. Quincke. Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 220 bis 221 (1900). Quincke hatte früher aus Versuchen an Kupferchlorid geschlossen, dass bei Zellen mit geschmolzenen Salzen gewisse innere Widerstände nötig seien, um „brauchbare elektromotorische Kräfte (oder für die Elektrolyse brauchbare Ionenabscheidung) zu erzielen". Als Grund des Verlustes gab er an: 1. entstehende Gegenströme, 2. steigende Leitfähigkeit(?), 3. die Möglichkeit, dass der Leiter zweiter Klasse zu einem Leiter erster Klasse wird. In den Versuchen von Helfenstein (siehe voriges Referat) sieht Verf. nun eine Bestätigung seiner Auffassung. Zunächst habe Helfenstein mit Zellen von grossem inneren Widerstande (räumliche Trennung von Anode und Kathode) gearbeitet, ferner werde die Diffusion durch die höhere Leitfähigkeit der Elektrolyte beschleunigt. R. Lorenz weist in einer Notiz: **Zur Elektrolyse geschmolzener Salze,** Zeitschr. anorg. Chem. **24**, 222 bis 224 (1900), diese wohl nicht recht überlegte Interpretation der Versuche von Helfenstein zurück. H. D.

METALLE.

Ueber Natrium- und Kaliumamalgame. Guntz und Férée. Comptes rend. **131**, S. 182 bis 184 (1900). Verf. haben durch Abgiessen des überflüssigen Quecksilbers von elektrolytisch dargestellten Amalgamen der Metalle Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram definierte Amalgamverbindungen dargestellt; dasselbe lässt sich auch bei den Alkalimetallen erreichen. Löst man Natrium in Quecksilber auf, so erhitzt es sich und bildet nach dem Erkalten schöne Würfel der Zusammensetzung $NaHg_6$. Dieses Amalgam erhält man auch, wenn man die Lösung von den Krystallen mit der Hand in einem Chamottetiegel abpresst. Die abfliessende Flüssigkeit ist Quecksilber mit Natrium gesättigt. Schmelzt man die $NaHg_6$-Krystalle mit einem reicheren Amalgam im Porzellantiegel, erhitzt auf 200°, lässt abkühlen, so bleibt bei 140° die Temperatur konstant. Bei 138° giesst man das Flüssige ab und bekommt prismatische Nadeln von $NaHg_5$. Die dekantierte Flüssigkeit erweist sich, bei 96° erstarrt, als $NaHg_6$. Beide Amalgame verlieren nun bei hohen Drucken Quecksilber, es entsteht $NaHg_4$. Auf —19° abgekühlt, erstarrt die abgepresste Flüssigkeit zu Krystallen $NaHg_8$. — Aehnliche Resultate ergab Kalium, man erhielt KHg_{10}, KHg_{12} und KHg_{18}. H. D.

INTERNATIONALER KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS.

(Fortsetzung.)

In seinem Bericht über die Carbid-Industrie in der Schweiz hebt A. Rossel hervor, wie sehr dieselbe zum beschleunigten Ausbau der Wasserkräfte beigetragen hat. Vor der technischen Verwertung des Calciumcarbids waren es eigentlich nur zwei Fabriken, die in nennenswertem Maasse Wasserkräfte benutzten, die von Schaffhausen und die von Vallorbe. Da die Nachfrage aber grösser war als das Angebot, so „regneten die Millionen", und Fabrik auf Fabrik erstand. Wegen der Geheimnisthuerei der Fabriken konnten aber nur wenig statistische Daten erlangt werden.

Neuhausen verwendet 2000 bis 2500 PS für die Calciumcarbid-Fabrikation, teils in Form von Gleich-, teils als Wechselstrom. Die Fabrik von Vernier transformiert den von 7000 PS gelieferten Wechselstrom von 2000 Volt mittels mehrerer Transformatoren für 13 Oefen, 15 zu 500, einen zu 1000 Pferden. Die Fabrik von Langenthal ist am 5. Juni 1900 niedergebrannt; sie transformierte die von einer 6 km langen Anlage gelieferte Kraft durch Transformatoren, die 3000 Amp. bei 45 Volt lieferten; die Elektrodenregulierung war automatisch. Der Fabrik von Alowsza bei Gampel stehen zwei Fälle des Lourzaflusses zur Verfügung, deren einer 2500 PS nur für Calciumcarbid, der andere 5000 PS zur Hälfte für Calciumcarbid liefert. Das Werk von Vernoya verwendet von den verfügbaren 4500 PS nur 900 für Calciumcarbid; die Oefen sind von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt geliefert. Die Fabriken von Flums (St. Gallen) und Gurtnellen (Uri) sind noch im Bau, sie verfügen über etwa 9000 Pferde. Zu erwähnen sind noch die Werke von Luterbach (seit 1896 Fabrikation von Carbid), das von Thusis (Grison), letzteres mit 6000 verfügbaren PS, wovon 3000 für Carbid verwandt werden, und das von Nidau mit 5000 PS, wovon 1800 für Carbid.

Die Schweiz liefert sehr brauchbaren Kalk selber, 99 % und phosphorfrei, die Kohle wird aus Deutschland oder Frankreich bezogen. Im allgemeinen wird auf 290 Liter Acetylen pro Kilogramm garantiert, in Wirklichkeit findet man 300 bis 310 Liter.

Landriset hat gefunden, dass man durch Behandlung mit wenig Wasser kein reines Acetylen, sondern merkliche Mengen Schwefelwasserstoff erhält, während viel Wasser ein sehr reines Gas liefert. Rossel meint, dass bei Anwendung von wenig Wasser die Hydratation

des Kalks ungenügend ist, und infolgedessen nur wenig Schwefelwasserstoff gebunden wird, während im andern Falle die Hydratation und die Bindung des H_2S vollkommen ist.

Lacroix berichtet über die Transportkosten für Calciumcarbid in den verschiedenen Ländern, besonders in Frankreich. Es ist für die französischen Fabriken im allgemeinen günstiger, das Carbid auf fremden Bahnen, statt auf den französischen zu verschicken.

Ueber die Wirkung von Calciumcarbid auf einige organische Körper, und zwar auf Methylalkohol, Aethylaldehyd und Aceton, macht Gin einige Mitteilungen. Methylalkohol ergab, entsprechend den Mitteilungen von de Forcrand vom Jahre 1895 (derselbe erhielt aus Aethylalkohol ein Gas der Zusammensetzung $n\,C_4H_6$ und einen Rückstand CaO, $n\,C_2H_6O$), Aethylen und eine feste Verbindung von Kalk und Alkohol nach den Formeln

$$2\,CH_4O + CaC_2 = 3\,C_2H_2 + CaO,$$
$$CaO + 4\,CH_4O = 4\,CH_4O,\ CaO.$$

Aethylaldehyd reagierte nach der Formel

$$2\,C_2H_4O + CaC_2 = Ca(OH)_2 + 3\,C_2H_2.$$

Aceton ergab einen grünlichen Niederschlag. Die Destillationsprodukte der resultierenden Flüssigkeit bedürfen weiterer Untersuchung.

Der Vortrag: Apparate für Acetylenbeleuchtung von Besnard enthält eine Beschreibung und Aufzählung der in Paris ausgestellten Typen.

E. Hubon stellt Acetylenschwarz nicht durch unvollständige Verbrennung, sondern durch Zersetzung des Acetylens in einem Stahlcylinder unter Druck her. Er erhält so ein sehr reines Schwarz, welches etwa 0,90 Mk. pro Kilogramm kostet. Nicht eingerechnet ist der Wasserstoff, der noch verwertbar wäre; ferner kann man andere alkalische Erden, z. B. Baryum, verwenden, wobei auch der Rückstand, das Baryt, einen grösseren Wert repräsentieren würde.

P. Sabatier und Senderens haben die Wirkung verschiedener Metalle auf Acetylen untersucht. Mit Kupfer erhielten sie einen neuen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C_7H_6. Nickel, Kobalt und Eisen geben ebenfalls Kohlenwasserstoffe. Bei Nickel z. B. kann man zwei verschiedene Reaktionen unterscheiden, in der Kälte und in der Wärme. Im ersten Falle, der experimentelle Vorsichtsmaassregeln erfordert, erhält man Aethan, gemischt mit Aethylen, und einige kohlenstoffreichere Verbindungen, Benzin und Homologe. Im zweiten Falle, Einwirkung von Acetylen auf Nickel, erhält man eine Gasmischung, reich an Aethan und Wasserstoff, mit etwas Benzin, aber sehr wenig Aethylen.

Hollard bespricht die Prinzipien der Elektroanalyse vom Standpunkte der osmotischen Theorie der Polarisation. Die Methode der Trennung der Metalle durch Anwendung von Spannungen, die oberhalb der Zersetzungsspannung des einen Salzes, aber unterhalb der des anderen liegen (Kiliani, Le Blanc, Freudenberg), erleidet dadurch eine Beschränkung, dass gemäss der Nernstschen Formel die Zersetzungsspannung mit dem Abnehmen der Ionenkonzentration steigt; will man z. B. eine normale Kupfersulfatlösung analysieren, genügt beim Beginn eine Spannung von etwas über 1,56 Volt; in dem Maasse, wie das Kupfer ausfällt, muss aber die Spannung erhöht werden, und will man das Kupfer bis zur Verdünnung 0,0003 g pro Liter ausfällen, so muss man bis 1,76 Volt gehen. Metalle, deren Haftintensitäten nahe bei einander liegen, lassen sich also auf diesem Wege nicht trennen. Diese Beschränkung fällt fort bei komplexen Salzen, wo die Metallionenkonzentration, an sich sehr gering, sich nur sehr wenig ändern kann, so dass die Zersetzungsspannung im Verlauf der Analyse nahe die gleiche bleibt. — Zum Schluss beschreibt Hollard einen allgemeinen Analysenweg. Zunächst trennt man durch Elektrolyse in saurer Lösung das Kupfer und Silber von den Verunreinigungen; Cu und Ag lassen sich durch Anwendung einer Spannung von 1,4 Volt trennen. Oxydationsmittel verhindern die Abscheidung von Arsen und Antimon mit dem Kupfer. Nickel, Kobalt und Blei lassen sich elektrolytisch bestimmen, Eisen wird titriert. Arsen, Antimon und Zinn werden durch fraktionierte Destillation ihrer Chloride getrennt, Antimon und Zinnchlorid, die bei gleicher Temperatur destillieren, werden elektrolytisch getrennt.

F. Dumont zeigt in einem Vortrage über die Anwendung der Elektrizität für analytische Chemie, dass die Anwendung sich nicht nur auf anorganische Verbindungen beschränkt, und beschreibt sehr brauchbare Methoden z. B. für die Analyse von Zuckersäften. Seine Zelle enthält drei Abteilungen, durch Diaphragmen (Asbest, Pergament etc.) getrennt, deren mittlere die Anode und den Zuckersaft, die beiden äusseren je eine Anode und Wasser enthalten.

1. Darstellung von Rohr- oder Rübenzucker. Anode: Blei oder Aluminium, Kathode: Eisen. Die albuminösen Bestandteile des Saftes werden unlöslich und fallen aus, die Alkalien wandern zur Kathode, die Säuren verbinden sich mit dem Anodenmaterial zu schwer löslichen Salzen und fallen aus; Kalk- und Magnesiumsalze werden zersetzt und fallen ebenfalls als unlösliche Verbindungen aus. Die Salpetersäure, besonders im Rübenzucker, dessen Rüben aus stark gedüngtem Acker stammen, in grösseren Mengen vorhanden, bildet Ammoniak, welches zur negativen Elektrode wandert, ebenso finden sich dort die aus einigen Albuminen entstehenden ammoniakalischen Verbindungen. Die mittlere Lösung wird klar, und der Zucker lässt sich aus ihr leicht auskrystallisieren. Zuckersaft, der auf 85 Teile Zucker 15 Teile fremde Substanzen enthielt, liess sich mit einer Stromdichte von 0,005 Amp. pro Quadratcentimeter zu Zucker von 99,5% Reinheit umwandeln. Etwa von der Anode in Lösung gegangene Metallsalze lassen sich leicht auf chemischem Wege entfernen. Auf diese Weise lassen sich Zuckerarten leicht isolieren und der Gehalt der ursprünglichen Säfte an Natrium, Kalium etc. bestimmen, und zwar viel einfacher und schneller als auf chemischem Wege.

2. Darstellung anderer Zuckerarten und Kohlenhydrate. Dumont unterwarf Säfte aus den Wurzeln der Gentiana, enthaltend Gentianose, denen der Cyklamen, enthaltend Cyklamose $C_{12}H_{22}O_{11}$, ferner Weintrauben- und Kirschensaft der Elektrolyse und erhielt sehr reinen Zucker. Molken ergaben farblose grosse Krystalle. Dumont meint, dass diese Methode für die Reindarstellung der verschiedensten Pflanzenzucker und Kohlenhydrate von Bedeutung werden wird. Will man jegliche Verunreinigung des Zuckers vermeiden, so kann man Anode und Kathode in die äusseren Abteilungen, den Saft in die Mitte bringen, doch ist hier natürlich höhere Spannung, bis 50 Volt, erforderlich.

3. Zur Bestimmung des Natriums und Kaliums wird die Kathodenflüssigkeit eingedampft, und die Alkalien werden auf bekannte Weise getrennt. Rübenzuckersaft von 1,07 Dichte enthielt z. B. in 100 ccm 0,301 g Kali und 0,095 g Natron. Bei industrieller Verwertung dieser Methode zur Zuckerreinigung würde man die Kathodenflüssigkeit immer wieder gebrauchen können, bis zu 12 bis 13° Baumé, und daraus die Alkalien als Nebenprodukt gewinnen. — Auf ganz ähnlichem Wege bestimmt man den Alkaligehalt von verschiedenen Bodenarten. Für eine rumänische Erde ergab diese Methode z. B. 0,3627% Kali, während chemische Methoden 0,364% ergaben.

Eine Anwendung im Prinzip nicht neuer Methoden bringt Ch. Zenghelis in einem Vortrage über die



Aenderung des Potentials während chemischer Reaktionen. Auf Grund der Nernstschen Formel lassen sich Konzentrationen von Metallionen quantitativ bestimmen. Will man z. B. den Gehalt einer Lösung an Silberacetat bestimmen, so schaltet man diese mit einer Silberelektrode versehene Flüssigkeit gegen eine Silberacetatlösung von bekanntem Gehalt und giesst zu der konzentrierteren so lange Wasser, bis die Potentialdifferenz Null ist. Aus der Wassermenge lässt sich dann der Gehalt berechnen. Will man eine Chlorbestimmung machen, so giesst man die chlorhaltige Lösung in Silberacetat von bekanntem Gehalt und misst wie oben das übrigbleibende Acetat. Auf ähnliche Weise lässt sich z. B. der Schwefel im Urin bestimmen.

Nicht viel Neues enthält der Vortrag von A. Brochet: Elektrolyse konzentrierter Hypochloritlösungen und sekundäre Reaktionen. Bei der Elektrolyse konzentrierter Hypochloritlösungen geht, bei Anwesenheit von Alkali, die Reduktion nach dem Faradayschen Gesetz, die Oxydation ist ungefähr nur 0,5 der geforderten. Je weniger konzentriert die Hypochloritlösung, desto mehr verschwindet die Oxydation, und zwar um so mehr, je grösser der Alkaligehalt, so dass der Gesamteffekt schliesslich Oxydation ist. Brochet hat gefunden, dass in konzentrierten Hypochloritlösungen die zerstörte Salzmenge grösser ist, als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Man muss also eine Autooxydation in der Nähe der Anode annehmen.

Die von Marie beschriebene Methode zur elektrolytischen Bleibestimmung besteht in Fällung des Bleies als Sulfat oder Chromat, Auflösung in Salpetersäure bei Gegenwart von Ammoniumacetat und elektrolytischer Fällung als Blei an der Kathode.

Lebeau teilt mit, dass er Eisensilicid, Fe_2Si, durch direkte Vereinigung von Eisen und Silicium im elektrischen Ofen erhalten hat. Neuerdings hat er bei Gegenwart von viel Kupfersilicid ein anderes Eisensilicid, $FeSi$, bekommen. — Ferner hat Lebeau durch Reduktion von Smaragd mittels Kohle 98 prozentiges Silicium bekommen. Eine industrielle Verwertung dieser Methode zur Darstellung reinen Siliciums würde sich lohnen. Guntz macht darauf aufmerksam, dass Silicium, auf analogem Wege dargestellt, in Deutschland bereits im Handel ist. H. D.

(Fortsetzung folgt.)

NEUE BÜCHER.

Leitfaden der organischen Chemie für Hochschüler und den Selbstunterricht. Von Dr. Max Schneider. In zwei Teilen. Zweiter Teil: Ringverbindungen.

Der Verfasser bringt es fertig, auf nur 101 Seiten einen wirklich guten Ueberblick über ein besonders schwieriges Gebiet der organischen Chemie zu geben. Eine missliche Aufgabe ist eine rationelle Benennung der hier behandelten Stoffe, und zu den vielen bisher gemachten Versuchen liefert dieses Buch einen neuen. Unbestreitbar besitzt die vorgeschlagene Nomenklatur viele Vorzüge; aber ob sie die grossen didaktischen Vorteile bietet, welche der Verfasser erhofft, erscheint recht zweifelhaft. Denn man wird, wenn möglich, nicht die schwerfälligen rationellen, sondern die kurzen gebräuchlichen Namen benutzen, und wo diese unzureichend sind, als Ergänzung das Formelschema heranziehen, ohne welches eine verständliche Diskussion doch nicht möglich ist. E.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. September einschliesslich) zu erheben.

Nr. 712. Prelinger, Dr. Otto, Chemiker der Firma Siemens & Halske, Wien III/2, Erdbergerlände 2; durch Oscar Dittmar.

Adressenänderung.

Nr. 660. van der Boor, jetzt: Vevey, Pension du Chateau.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 11. 13. September 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers*.

(Fortsetzung.)

Die Erfindung der Transformatoren, welche von Ingenieur Gaulard zum ersten Mal vorgeführt und von der Firma Ganz & Co. wesentlich verbessert war, gestattete schon damals, elektrische Ströme von beliebig hoher Spannung zu erzeugen, und es erschien auch möglich, solche Ströme beliebig weit zu leiten, nachdem die Firma Johnson & Philip in London, sowie Ingenieur Brown von Oerlikon auf die Benutzung von Oel als Isolationsmittel hingewiesen hatten.

Gestützt auf diese Thatsachen, glaubte Oscar von Miller, dass ein Kraftübertragungsversuch gewagt werden könnte, welcher der Welt zeigen sollte, dass grosse Naturkräfte über ganze Bezirke und Länder durch den elektrischen Strom verteilt werden können.

Bei der Ausführung des Projektes liess man eine der Turbinen in Lauffen ihre Kraft auf eine, von der Maschinenfabrik Oerlikon gelieferte Dynamo übertragen, welche zunächst Ströme von 50 Volt Spannung erzeugte.

Durch Transformatoren, welche von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft zur Verfügung gestellt waren, wurde die Spannung bis zu 25000 Volt erhöht.

Die Uebertragung dieses hochgespannten Stromes geschah durch drei Kupferdrähte von je 4 mm Durchmesser, welche von dem Kupferwerk Gebrüder Hesse in Heddernheim leihweise überlassen wurden. Die Ausführung der 178 km langen Fernleitung, welche vier Länder (Württemberg, Baden, Hessen und Preussen) durchzog, erfolgte unter Leitung des verdienten Postrates Ebert.

In der Ausstellung zu Frankfurt a. M. wurde der hochgespannte Drehstrom durch Transformatoren, welche zum Teil von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft und zum Teil von der Maschinenfabrik Oerlikon zur Verfügung gestellt wurden, wieder auf die normale Gebrauchsspannung gebracht, während des Städtetages vom 28. April 1891 wurde diese epochemachende Energieübertragung zum ersten Mal in Betrieb gesetzt. Der übertragene elektrische Strom diente zur Speisung von 1000 Glühlampen und setzte eine Centrifugalpumpe, welche für einen Wasserfall das nötige Druckwasser lieferte, in Betrieb.

Das Problem, auf sehr grosse Entfernungen bedeutende Kräfte mit verhältnismässig dünnen Drähten zu übertragen, war mit diesem Versuch technisch gelöst.

Bezüglich des wirtschaftlichen Erfolges — der anfangs selbst von Fachleuten angezweifelt wurde — haben die Messungen der Prüfungskommission ergeben, dass die Uebertragung der in Lauffen erzeugten Kraft auf 178 km bis zu den Konsumstellen in Frankfurt a. M. noch den sehr hohen Nutzeffekt von 77,4% ergab, wie aus nachstehendem Protokollauszuge der elektrotechnischen Ausstellung ersichtlich.

Effekt der Turbine . .	234,3 PS,
Spannung	25000 Volt,
Verlust in der elektrischen Primärmaschine, in den Transformatoren und in der Fernleitung . . .	22,6%,
Abgegebene Energie in Frankfurt a. M. . . .	181,4 PS.

Die Lauffener Kraftübertragung gehört zu den wichtigsten Ereignissen der letzten zehn Jahre auf elektrotechnischem Gebiete, weil sie erkennen liess, welche Ansprüche die Elektrotechnik bei einem planmässigen Vorgehen zu erfüllen vermag, und weil dadurch zur Uebertragung einer ganzen Anzahl entfernter Wasserkräfte — so vom Niagarafall nach Buffalo, von der Etsch nach Bozen-Meran, von den Karpathen nach Hermannstadt u. s. w. — der Anstoss gegeben wurde.

Wir haben die Lauffener Werke, obwohl sie für elektrochemische Zwecke keine Verwendung finden, des ihnen gebührenden historischen Interesses wegen nicht unerwähnt lassen zu dürfen geglaubt. Eine der neuesten, in

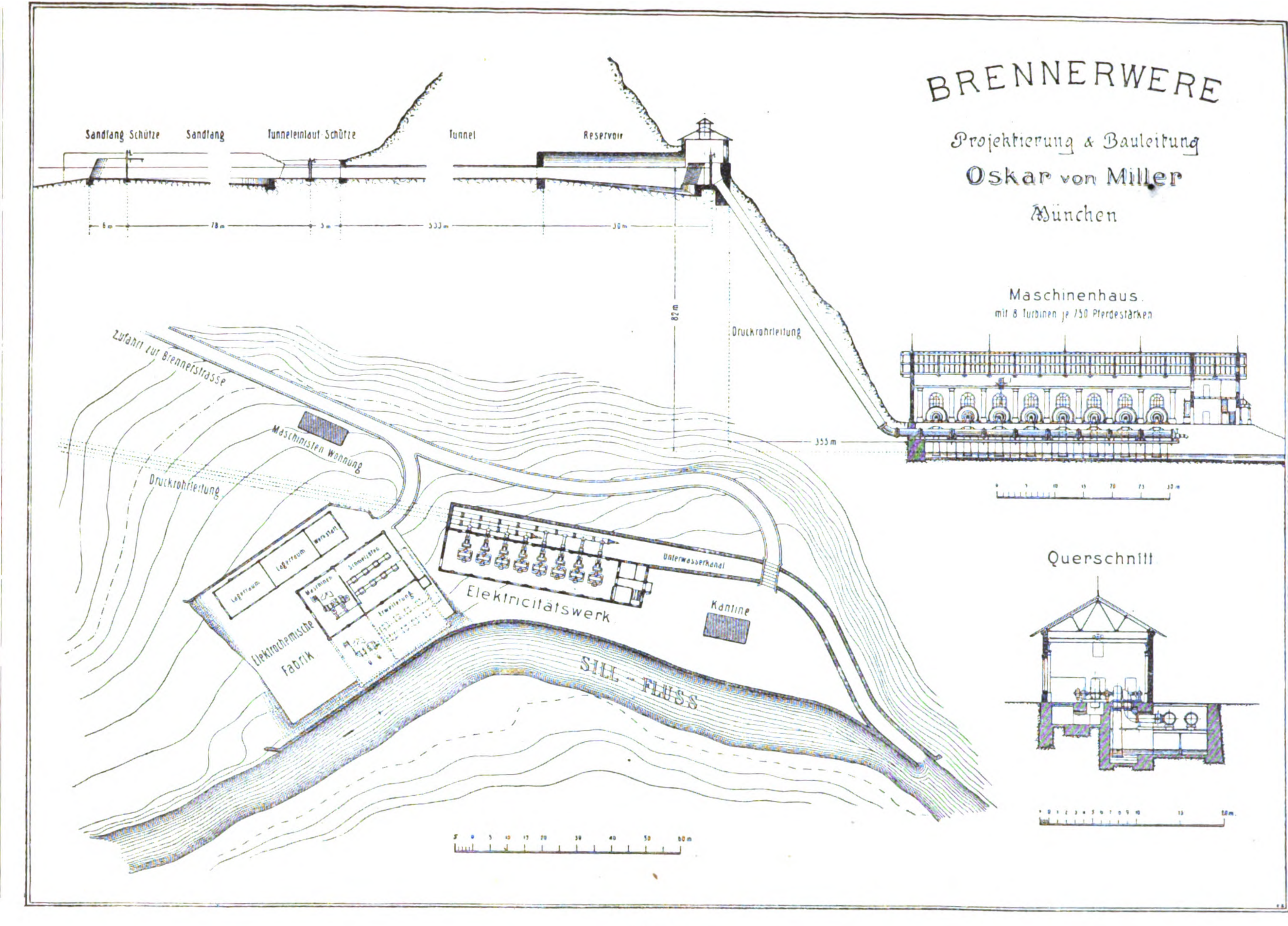

BRENNERWERK
Projektierung & Bauleitung
Oskar von Miller
München
Sandfang Schütze
Sandfang
Tunneleinlauf Schütze
Tunnel
Reservoir
82 m
355 m
Druckrohrleitung
Maschinenhaus
mit 8 Turbinen je 750 Pferdestärken
Querschnitt
Zufahrt zur Brennerstrasse
Maschinisten Wohnung
Druckrohrleitung
Lagerraum
Lagerraum
Werkstatt
Elektrochemische Fabrik
Unterwasserkanal
Elektricitätswerk
Kantine
SILL-FLUSS

Fig. 58.

Modell und Plänen ausgestellte, inzwischen auch baulich vollendete Anlage von Millers ist das Brennerwerk, welches eine Wasserkraft der Sill bei Matrei in erster Linie für elektrochemische Zwecke ausnutzt (Fig. 58).

Zur Gewinnung dieser Wasserkraft ist unterhalb Matrei auf einer Felsenbarre, die sich durch den Sillfluss zieht, ein Wehr eingebaut. Zur Abführung des Hochwassers dient eine grosse Hochwasserschütze, während durch eine zweite Schütze die Wasserentnahme stattfindet.

Das Wasser gelangt, nachdem es einen grossen Rechen passiert hat, in einen 50 m langen Sandfang, welcher längs des Flussbettes sich hinzieht. Die Zwischenmauer zwischen Sandfang und Sillfluss ist als Ueberfallkante ausgebaut, so dass bei Hochwasser auch über diese eine entsprechende Wasserabfuhr stattfinden kann. Am Ende des Sandfanges ist eine Kiesschütze angeordnet, mittels welcher es möglich ist, das in demselben abgelagerte Geschiebe bequem zu entfernen. Vor dieser Kiesschütze findet die Wasserabgabe an den eigentlichen Werkkanal statt, dessen Sohle zur Vermeidung von Kiesanschwemmungen 1,40 m über die Sohle des Kiesfanges gelegt ist. An diese Abzweigstelle ist ein zweiter, feinerer Rechen angeordnet, und hinter demselben befindet sich noch eine zweite Absperrschütze, welche gestattet, das Wasser von der Oberfläche zu entnehmen, wenn dasselbe durch Geschiebe verunreinigt sein sollte, aber auch das Wasser an der Sohle einzuleiten, wenn an der Oberfläche Blätter, Eisstücke oder dergleichen schwimmen.

Der Werkkanal selbst hat eine Länge von ungefähr 550 m und ist vollständig als Stollen, welcher mit Quadern ausgemauert und mit Cement verputzt ist, ausgeführt. Derselbe endigt in einem Reservoir, über dessen unteren Teil zur bequemen Bedienung der Schützen ein geräumiges Haus angelegt ist. Zur selbstthätigen Regulierung der Wasserhöhe ist in diesem Reservoir eine Ueberfallkante angeordnet, über welche die gesamte Wassermenge abgeführt werden kann, sobald der Zufluss zu den Turbinen abgestellt wird. Dieses Ueberlaufwasser gelangt, in Kaskaden abstürzend, in die Sill zurück. In diesen Ueberlaufkanal führt vom Reservoir aus eine zum Heben und Senken eingerichtete Leerlaufschütze, mittels welcher nicht nur eine vollständige Entleerung des Reservoirs, sondern auch eine nochmalige Reinigung des Wassers erfolgen kann. Das Nutzwasser wird durch einen dritten, noch engeren Rechen und durch zwei Absperrschützen zwei eisernen Rohrsträngen zugeführt, welche einen lichten Durchmesser von 1,5 m haben und in vollkommen frostfreier Tiefe verlegt sind.

Durch diese beiden Rohrstränge gelangt das Wasser zur Turbinenanlage, welche etwa 80 m unter dem Reservoir zu stehen kommt.

Das Turbinenhaus bietet Raum für 8 Turbinen von je 750 PS und enthält neben dem Maschinenraum ein Bureau, eine Werkstätte, einen Oelraum und Lagerplätze. Für die Maschinisten ist ein eigenes Gebäude, in welchem jede Familie eine abgeschlossene Wohnung hat, bei welchen auch die Zugänge vollständig getrennt sind, vorgesehen.

Die Turbinen, welche mit kurzen Anschlussrohren direkt an die Hauptstränge angeschlossen sind, sind mit je einer gleich grossen elektrischen Maschine, welche, wie die übrigen elektrischen Apparate, von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft geliefert werden, direkt verbunden.

Die Ströme der elektrischen Maschinen werden zu einem gemeinschaftlichen Schaltbrett geführt und von da aus zu den einzelnen Verwendungsstellen geleitet.

Ein erheblicher Teil der erzeugten Elektrizität soll nach einem mit der Allgemeinen Carbid- und Acetylen-Gesellschaft abgeschlossenen Uebereinkommen zur Darstellung von elektrochemischen Produkten, insbesondere von Calcium-Carbid benutzt werden, da für diese Fabrikation die Lage der Wasserkraft und die Gewinnung geeigneter Kalksteine besonders günstig ist.

Ausserdem werden die nächstliegenden Ortschaften mit Licht und Kraft versehen, und ist beabsichtigt, zur Erschliessung der schönen Nachbarthäler für Industrie und Fremdenverkehr elektrische Bahnen anzulegen.

In dem soeben über Wasserkräfte Gesagten wurden ja schon mehrere Turbinensysteme und deren Erbauer namhaft gemacht, und wenn es auch ausserhalb des Rahmens dieses Berichtes liegt, auf speziell den Maschinenkonstrukteur

interessierende Einzelheiten einzugehen, so mögen doch einige Worte über die Aussteller der für die elektrochemische Technik so wichtigen Wassermotoren gestattet sein.

Frankreich hat ohne Zweifel von jeher hervorragende Hydrauliker aufzuweisen gehabt; die grosse Zahl bedeutender Wasserkräfte musste ja auch Anregung zur Entwicklung dieser Technik geben; und doch kann man kaum eine charakteristisch französische Turbinenkonstruktion in der französischen Abteilung der Ausstellung finden. Unter den Firmen Royer & Joly und Singrün Frères in Epinal und Theisset, Vve Brault & Chapron in Paris, Chartres und Passy, welche mit zahlreichen Axial- und Radialturbinen vertreten sind, zeichnet sich die erstgenannte Firma durch eigenartige Reguliervorrichtungen aus. Bei allen drei Ausstellern ist jedoch der Einfluss amerikanischer Konstrukteure unverkennbar. Besonders tritt auch das Geschäftsprinzip amerikanischer Maschinenbauer hier hervor, eine Reihe von Modellen zu schaffen, welche die Massenfabrikation gestatten, wenn auch dadurch dem Wasserbautechniker, welcher sich nach den billig käuflichen Turbinen zu richten hat, seine Aufgabe oft nicht unwesentlich erschwert, oder in anderen Fällen die Nutzleistung der Anlage eine minderwertige wird. Aus leicht verständlichen Gründen ist die Ausstellung der Schweiz auf dem Gebiete des Turbinenbaues die hervorragendste. Wie in keinem anderen Lande sind hier alle Vorbedingungen und gewiss auch alle nur irgendwie anregenden und zwingenden Gründe für die Entwicklung des Wassermotorenbaues gegeben. Die Ausstellungen der Schweizer Firmen Escher, Wyss & Co., Zürich, welche wir schon mehrfach erwähnt haben, Theodor Bell & Co., Kriens-Luzern, Piccard, Pictet & Co., Genf, und Joh. Jacob Rieter & Co., Winterthur, geben uns einen vorzüglichen Ueberblick über den gegenwärtigen Stand der europäischen Turbinenbautechnik, welche im Gegensatz zu den Amerikanern ihre Konstruktionen den Verhältnissen der jeweilig auszubauenden Kraftanlagen anpasst und auf diese Weise selbst unter verhältnismässig ungünstigen Bedingungen vorzügliche Leistungen erzielt hat. — Es darf hierbei nicht unerwähnt bleiben, dass in dieser Richtung ganz besonders eine deutsche Firma (J. M. Voith in Heidenheim) bahnbrechend vorgegangen ist; leider ist jedoch Deutschland überhaupt nicht mit Turbinen auf der Ausstellung vertreten. — Auch Italien fehlt. Die durch ihre vorzüglichen Leistungen bekannte Firma Riva, Monneret & Co., Mailand, ist zwar im Ausstellungskataloge verzeichnet, sie hat jedoch nach einer Mitteilung von Reichel (Z. d. Vereins deutscher Ingenieure, 1900, **44**, 659) wegen ungünstiger Lage des ihr zugewiesenen Platzes von der Aufstellung der angemeldeten 2000 PS-Turbine abgesehen. — Die Oesterreich-Ungarische Monarchie, obwohl in mehreren ihrer Länder mindestens die gleichen Vorbedingungen für die Entwicklung des Turbinenbaues gegeben sind, wie in der Schweiz, ist nur mit zwei Ausstellern, der schon im Hauptteile dieses Abschnittes erwähnten Firma Ganz & Co., und den „Vereinigten Fabriken der Gesellschaft Danubius-Schönchen-Hartmann", beide in Budapest, vertreten. — Die Ausstellungen der schwedischen und norwegischen Turbinenbauer, als welche die Maschinenfabrik Aborga, Schweden, Eisengiesserei und Maschinenfabrik Drammen und F. Hiorth, Christiana (Norwegen), in dem offiziellen Kataloge verzeichnet standen, habe ich trotz mehrfachen Besuches dieser Abteilungen nicht auffinden können; auch ist mir bis jetzt keine der in den letzten Jahren erbauten, zum Teil doch recht bedeutenden Wasserkraftanlagen bekannt, welche ihre Turbinen nicht von Deutschland oder von der Schweiz bezogen hätte.

Sonstige Energiequellen und Mittel zu ihrer Verwertung.

Wenn ich auf die Verwertung der Wasserkräfte etwas näher eingegangen bin, wie dies bezüglich der übrigen für das Gesamtgebiet der Industrie vielleicht wichtigeren Maschinenanlagen an dieser Stelle möglich ist, so ist dies in den engen Beziehungen zwischen jenen Kraftanlagen und der elektrochemischen Technik wohl hinreichend begründet. Der Ausbau zahlreicher Wasserkräfte ist erst dadurch ermöglicht worden, dass die elektrochemische Technik Mittel und Wege zu ihrer Verwertung

bot und dass umgekehrt die Durchführung verschiedener Fabrikationszweige elektrochemischen Charakters erst ökonomisch wurde, als ihnen ganz billige Kraftquellen verfügbar gemacht werden konnten. Selbstverständlich wollen und dürfen wir darüber die Bedeutung der übrigen gerade im letzten Viertel des 19. Jahrhunderts zu so hoher Entwicklung gebrachten Transformatoren anderer Energievorräte nicht ausser acht lassen.

Dampfmaschinen.

Trotz der zahlreichen Todesurteile, welche von enthusiastischen Berichterstattern über die Versuche mit galvanischen Kohle-Elementen den Dampfmaschinen geschrieben sind, trotz der ungünstigen Energiebilanz, in welcher die heutige Maschinentechnik bei allen anerkannten und anerkennenswerten Leistungen noch mit einem Verluste von 85 bis 88 % des Brennwertes abschliesst, sind die praktischen Vorzüge des langen Weges der Umwandlung der Brennstoff-Energievorräte in mechanische und elektrische Energie durch Verbrennung, Wasserverdampfung, Dampfüberhitzung und -Kondensation doch immer noch derartige, dass die Dampfmaschine beim Jahrhundertwechsel noch der bevorzugte Motor geblieben ist. „Den Maassstab für die Beurteilung der Kraftmaschinen bildet", wie W. Hartmann in der Einleitung der Abteilung Maschinenwesen im deutschen Ausstellungskataloge ausführt, „nach der gewöhnlichen Anschauung der Nutzeffekt. Dieser Maassstab ist aber ein einseitiger; denn eben so wichtig ist die Rücksicht auf die Sicherheit des Betriebes, die im wesentlichen bedingt wird durch rationelle Konstruktion, durch Anordnung der Getriebe und Verteilung der bewegten Massen, durch Festigkeit der gesamten Maschine gegenüber inneren und äusseren Einwirkungen, durch zweckmässigen, die Bedienung erleichternden Gesamtaufbau und den wirkenden Kräften angepasste Formen, durch Beachtung aller für den dauernden Gang der Maschine in Frage kommenden physikalischen Bedingungen. Der Maassstab für die Wirtschaftlichkeit einer Kraftmaschinenanlage ist nicht für alle Länder, Zustände und Zeiten derselbe. In Deutschland wird das grösste Gewicht auf einen hohen Grad der Wirtschaftlichkeit gelegt, weil man mit den in der Natur vorhandenen Energiemengen sparsam sein muss. Deshalb wird bei den Kraftmaschinen deutschen Ursprungs die Beachtung aller oben erwähnten Gesichtspunkte gefordert. — Hoher Nutzeffekt wird bei Dampfmaschinenanlagen beispielsweise gleichmässig angestrebt, sowohl durch Verwendung vollkommener Feuerungen bei sicheren, der Wärmeaufnahme angepassten Dampfkesseln, als auch durch geschickten Gesamtaufbau der Dampfmaschinen. Sicherheit der Konstruktion spricht aus den Formen und Verhältnissen der Maschinenteile, Sicherheit der Bewegung aus der Zwangläufigkeit der Getriebe; Anpassung an die wirkenden Kräfte und schädlichen Widerstände aus den Formen und Verhältnissen der Lagerschalen, Gleitflächen, Gelenke u. dergl.; hohe Ausnutzung des einmal erzeugten Dampfes und Rücksicht auf die dynamische Wirkung aus der fast ausschliesslichen Verwendung des Verbundsystemes. Den verschiedenen wirtschaftlichen Zwecken werden die Maschinen gerecht durch Anpassung an die Umdrehungszahlen der Arbeitsmaschinen oder an die Wirkung der in Bewegung zu setzenden oder zu erhaltenden Massen."

Gewiss werden wir diesen Ausführungen rückhaltlos beistimmen und können auch mit Genugthuung feststellen, dass die darin aufgestellten Anforderungen an eine gute Dampfmaschinenanlage besonders von den deutschen Maschinenbauanstalten in hervorragender Weise erfüllt worden sind; eine der Grundforderungen jedoch, nämlich die Verwendung möglichst vollkommener Feuerungen, oder, was nicht minder wichtig ist, verständige Bedienung und Kontrolle guter Kesselfeuerungen, hat in dem Gesamtbetriebe der Ausstellungs-Kesselanlagen sehr wenig Berücksichtigung gefunden. Die Schornsteine dieser Kessel rauchten in einer Weise, die in wenig erfreulichem Kontraste zu den übrigen Fortschritten der Maschinentechnik stand. Welchen der Kesselfeuerungen oder der Heizer die Hauptschuld hieran zuzuschreiben war, liess sich bei der grossen Zahl der verschiedenartigen Kesselgruppen während der Besichtigung nicht feststellen; vielleicht ist es der Jury von Klasse 19 gelungen, die Verschwender zu ermitteln. Wie schon oben angedeutet, wird die beste Feuerungsanlage bei nachlässiger Bedienung die an sie gestellten



Erwartungen nicht erfüllen, und wird es daher jedem Fachmanne aufgefallen sein, dass es an einer zweckmässigen Ueberwachung der für den Dampfmaschinenbetrieb so wichtigen Feuerungen fast ganz fehlte. Es sollten zwar nach dem deutschen Kataloge an den Kesselfeuerungen der Firma Ewald Berninghaus, Duisburg, Kontroll- und Messapparate der Firma G. A. Schultze, Berlin, angebracht sein; diese Apparate jedoch sind längst durch die einfachen, schnell und zuverlässig arbeitenden Konstruktionen von Arndt, Aachen, überflügelt. Leider waren diese nicht ausgestellt; sie werden aber trotzdem bald bekannt und anerkannt genug sein, da sie nicht nur dem Besitzer der Anlage, sondern auch dem Heizer selbst zu jeder Minute selbstthätig zeigen, ob der Verbrennungsvorgang richtig verläuft oder nicht. — Im Dampfkesselbau selbst hat die Firma Ewald Berninghaus durch ihre mit zwölf Atmosphären betriebenen Grosswasserraum-Kessel die grösste Beachtung auf sich gezogen, während anderseits die Ausstellung der weltbekannten Firma Galloways, Manchester, England, ein Entwicklungsstadium des Dampfkesselbaues illustrierte, welches Frankreich, Belgien und Deutschland seit fast einem Vierteljahrhundert überwunden haben. — Im Dampfmaschinenbau selbst nahm trotz hervorragender Leistungen Frankreichs, Belgiens und der Schweiz Deutschland ebenfalls den ersten Platz ein.

Die Dampfturbinen de Lavals scheinen in Frankreich ganz besonderen Gefallen gefunden zu haben; es sind hier Turbinen mit einer Gesamtleistung von 25000 PS verkauft, während in allen übrigen Ländern erst 23000 PS abgesetzt sind.

Ueber die Turbinen der Firma Parsons & Co., Newcastle-on-Tyne, sind die Urteile sehr widersprechende. In einer grossen elektrochemischen Fabrik Englands ist die Turbinenanlage durch eine andere Dampfmaschinenanlage ersetzt worden.

Explosionsmaschinen. Gasmotoren.

Wenn auch kleinere Gasmotoren in elektrochemischen Laboratorien vielfach als Betriebsmaschinen für Dynamos Verwendung gefunden haben und ferner finden werden, so ist doch das Hauptinteresse der elektrochemischen Technik auf die Lösung der Aufgabe grösserer Motoren gerichtet. Die hohe, trotz vorgängiger Vergasung fester Brennstoffe erreichbare Nutzleistung des Gasmotors liess diesen schon seit einiger Zeit besonders da als erfolgreichen Konkurrenten der Dampfmaschinen zu, wo der Gesamtbetrieb nicht auf die Verwendung von Wasserdampf für andere Zwecke angewiesen war. Bei der Armut Deutschlands an Wasserkräften musste im Hinblick auf die rege Entwicklung der Elektro- und elektrochemischen Technik ganz besonders hier das Verlangen nach Gasmotoren für den Grossbetrieb die Ueberwindung der dem Bau solcher Maschinen entgegenstehenden Schwierigkeiten immer gebieterischer fordern, um so mehr, als man mit der Entwicklung der Eisenindustrie die bessere Ausnutzung der Kokerei- und Hochofenabgase früher oder später doch ins Auge fassen musste. Verfasser dieses Berichtes wies schon im Jahre 1895 (vergl. Borchers, Elektrometallurgie, II. Aufl., 1895, Braunschweig) auf die Verwertbarkeit dieser in enormen Mengen ungenutzt entweichenden Gase für den elektrischen Ofenbetrieb hin, welcher sich am allerleichtesten gerade mit Rücksicht auf etwa vorkommende Betriebsstörungen an den Eisenhüttenbetrieb angliedern lassen würde. Es ist ja auch inzwischen viel in dieser Richtung gearbeitet worden; mehreren der bekannten deutschen Gasmotorenfabriken ist der Bau von Hochofengasmaschinen von 600 bis 1000 PS Nutzleistung aufs beste gelungen; seit 1898 stehen einige dieser Maschinen auf deutschen Hochofenwerken in Betrieb; aber auf der Ausstellung fehlen deutsche Gasmotoren dieser Art ganz und gar. — Die einzigen, speziell zur Verwendung von Hochofengasen bestimmten Motoren sind von der belgischen Gesellschaft John Cockerill in Seraing (600 PS) und Maison Beer, Jemeppe-sur-Meuse (25 PS), ausgestellt worden; beides eincylindrige Viertakt-Maschinen. Bezüglich näherer Einzelheiten über diese Maschinen müssen wir natürlich auf die Berichte maschinentechnischer Fachzeitschriften verweisen.

Im Annexband XIII des offiziellen Kataloges werden die Vorzüge eines Verfahrens von Thwaite-Gardner zur Nutzbarmachung der Gichtgase beleuchtet, ohne dass jedoch der Verfasser auf das Verfahren selbst eingeht.

(Fortsetzung folgt.)



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Einen systematischen Analysengang zur **analytischen Trennung und Erkennung der Säuren** haben R. Abegg und W. Herz zusammengestellt. Zeitschr. anorgan Chemie **23**, 236—240 (1900). Da man bisher die Säuren in gesonderten Proben einzeln nachwies, ist dieser Analysengang, der mehrere Säuren gleichzeitig nachzuweisen gestattet, von Wichtigkeit, und mag deshalb hier wiedergegeben werden. Als Gruppen-Reagentien kommen die Kationen $\overset{++}{Ca}$, $\overset{++}{Ba}$ und $\overset{++}{Zn}$ als Nitrate oder Chloride zur Verwendung. Eine gesonderte Prüfung auf $\overline{Cl}$ und $\overline{NO_3}$ wird dann natürlich nötig.

1. Beim Kochen der zu analysierenden Substanz mit verdünnter HCl oder HNO_3 entsteht:
CO_2 Aufbrausen, Trübung eines Kalkwassertropfens.
SO_2 Aufbrausen, Geruch.
N_2O_3 rote Dämpfe, Geruch.
H_2S Geruch (S-Abscheidung), Schwärzung von Bleiacetatpapier.
HCN Bittermandelgeruch (siehe auch 2).
$C_2H_4O_2$ nach Fortkochen der vorigen: Essiggeruch (siehe 5).

2. Durch Kochen mit konzentrierter Sodalösung werden alle Kationen ausser den Alkalien entfernt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat durch Ansäuern mit HCl, bezw. HNO_3 von Kohlensäure befreit und die Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht; darauf fällt durch $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$

$\overline{F}$ als CaF_2	unlöslich in Essigsäure	in verdünnter HCl-Lösung	unlöslich, mit H_2SO_4 entsteht HF (Glasätzung).
$\overline{\overline{C_2O_4}}$ „ CaC_2O_4			löslich, durch NH_3 wieder fallend.

$\overline{CN}$ als CaC_2N_2	löslich in Essigsäure	mit $\overset{++}{Fe}+\overset{+++}{Fe}+\overline{OH}$ gekocht, nach Ansäuern Berlinerblau.
$\overline{\overline{C_4H_4O_6}}$ als $CaC_4H_4O_6$		mit viel $\overset{+}{K}$: $KHC_4H_4O_6$. Filtriert:
$\overline{\overline{HAsO_3}}$ „ $CaHAsO_3$		durch H_2S sofort in der Kälte: As_2S_3. Filtriert:
$\overline{\overline{HAsO_4}}$ „ $CaHAsO_4$		durch H_2S langsam in der Wärme: $S_2+As_2S_3$. Filtriert:
$\overline{\overline{HPO_4}}$ „ $CaHPO_4$		durch Ammonmolybdat, oder $\overset{++}{Mg}+\overset{+}{NH_4}+NH_3$, gelber Niederschlag, $MgNH_4PO_4$.

3. Im Filtrat von 2 fällt durch $BaCl_2$, resp. $Ba(NO_3)_2$:

$\overline{\overline{CrO_4}}$ als $BaCrO_4$, $\overline{\overline{Cr_2O_7}}$ gelb	in HCl	gelb löslich	Lösung beim Kochen mit Alkohol grün werdend.
$\overline{\overline{SO_4}}$ als $BaSO_4$	unlösl. in HCl	beim Glühen	beständig, unlösl. in HCl.
$\overline{\overline{SiF_6}}$ als $BaSiF_6$			SiF_4 entwickelnd, das mit Wasser SiO_2 abscheidet. Der Rückstand BaF_2 in HCl löslich.

4. Das Filtrat von 3 wird durch HCl oder HNO_3 genau neutral gemacht, dann fällt durch $ZnCl_2$ oder $ZnNO_3$

$\overline{\overline{\overline{FeCy_6}}}$ als $Zn_3(FeCy_6)_2$ braungelb	durch $\overline{OH}$ gelöst	mit $\overset{+++}{Fe}$	Braunfärbung
$\overline{\overline{\overline{\overline{FeCy_6}}}}$ als Zn_2FeCy_6 weiss		und $\overset{+}{H}$	Berlinerblau

5. Ein geringer Teil des Filtrats von 4 wird mit möglichst wenig $\overset{+++}{Fe}$-Lösung versetzt.
Rotfärbung zeigt

$\overline{CNS}$ als $Fe(CNS)_3$	beim Kochen	beständig.
$\overline{C_2H_3O_2}$ als $Fe(C_2H_3O_2)_3$		Niederschlag und Hellerwerden der Lösung.

6. Bei Abwesenheit von $\overline{CNS}$ nach 5 wird, falls bisher mit NO_3-Reagentien gearbeitet wurde, ein Tropfen des Filtrats von 4 mit $\overset{+}{Ag}$-Lösung geprüft. Niederschlag zeigt Anwesenheit von $\overline{Cl}$, $\overline{Br}$ oder $\overline{J}$.

Man prüft dann einen Teil des Filtrats von 4 mit CS_2 und wenig Chlorwasser.

$\overline{J}$: Violettfärbung des CS_2, verschwindend im Ueberschuss von Chlorwasser.

$\overline{Br}$: Braunfärbung, beständig im Ueberschuss.

Der andere Teil wird mit $K_2Cr_2O_7$ zur Trockne eingedampft, geschmolzen und $\overline{Cl}$ bei Destillation mit konz. H_2SO_4 durch CrO_2Cl_2-Bildung erkannt.

7. In einem wässerigen Auszug der ursprünglichen Substanz wird $\overline{NO_3}$ durch NO-Bildung mit $\overset{++}{Fe}+\overset{+}{H}$-Lösung erkannt.

Nach dem Eindampfen:

Halogenoxysäuren durch O-Entwicklung beim Glühen.

Wurde bis 5 mit den $\overline{Cl}$-Reagentien gearbeitet, so tritt statt 6 und 7 die Prüfung mit $AgNO_3$ ein, man untersucht auf $\overline{J}$ und $\overline{Br}$ wie in 6, dann nach Auskochen von Cl und CS_2 weiter auf NO_3 nach 7. Für die Extraprobe nach 7 ist dann nur noch Prüfung auf $\overline{Cl}$ und Halogenoxysäuren erforderlich.

H. D.



AKKUMULATOREN.

Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft, vorm. W. A. Boese & Co. (D. R.-P. Nr. 104243, 1898). **Akkumulatorengitterplatten und Gussform.**

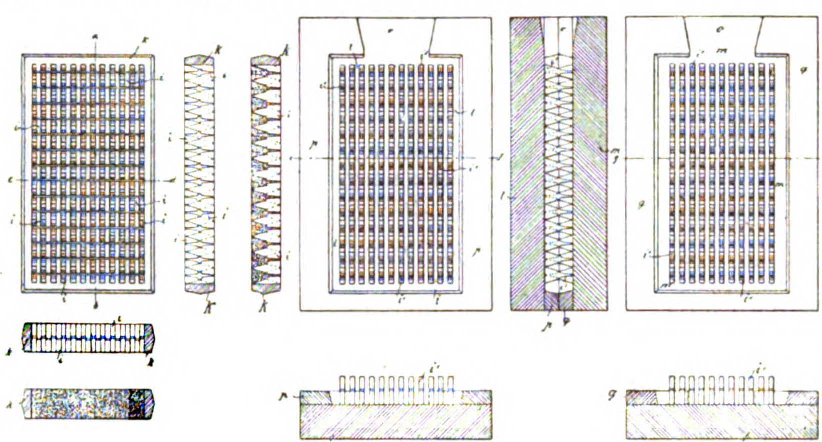


Fig. 59.

Eine grosse Anzahl kleiner dreieckiger Gebilde sind wechselweise so gelagert, dass Spitze des einen und Grundfläche des anderen benachbart sind. Das Gitter ähnelt dem alten Watt-Gitter (siehe Fig. 59). E.

O. Th. Bugg und D. H. Darling (Engl. Pat. 17583, 1898) und H. Blumenberg (Engl. Pat. 19445, 1898) konstruieren **Bleizinkakkumulatoren** ohne ersichtliche Verbesserung. E.

C. H. Boehringer Sohn (D. R.-P. Nr. 105056, 1899), Zusatzpatent zu dem D.-R.-P. 95903 (von 1896), betreffend die **Verwendung von milchsaurem Blei zum Pastieren.** E.

T. de Michalowsky (Engl. Pat. 15370, 1899) beschreibt einen **Zink-Nickelakkumulator.** Depolarisator ist Nickeloxyd; die Nickeloxydelektrode wird erzeugt, indem man poröses Nickel mit Ammoniumnitrat oder einem Chlorat auf 300 bis 600° erhitzt. Die E. M. K. soll 1,85 V. sein; nähere Angaben über die Natur des Elektrolyten und die Leistungsfähigkeit fehlen. E.

C. F. P. Stendebach, Engl. Patent 8963 (1899), betrifft die **Verwendung von luftfreiem, schwammförmigem Blei zum Pastieren.** E.

GALVANISCHE ELEMENTE.

Ch. Levetus (Engl. Pat. 22070, 1898) verwendet Stickoxyde, salpetrige Säure, Nitrite und Nitrosylschwefelsäure als **Depolarisationsmittel.** Besonderen Wert legt der Erfinder auf die Benutzung gasförmiger Stickoxyde. E.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 27. September einschliesslich) zu erheben.

Nr. 713. Maas, E., Verlagsbuchhandlung Leopold Voss, Hamburg, Hohe Bleichen 34; durch R. Lorenz.

Gestorben.

Nr. 350. Dettmann.

Der Deutsche Acetylenverein hat die Mitglieder unserer Gesellschaft zu seiner vom 13. bis 16. September in Düsseldorf stattfindenden Hauptversammlung freundlichst eingeladen.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 12. 20. September 1900. VII. Jahrgang.

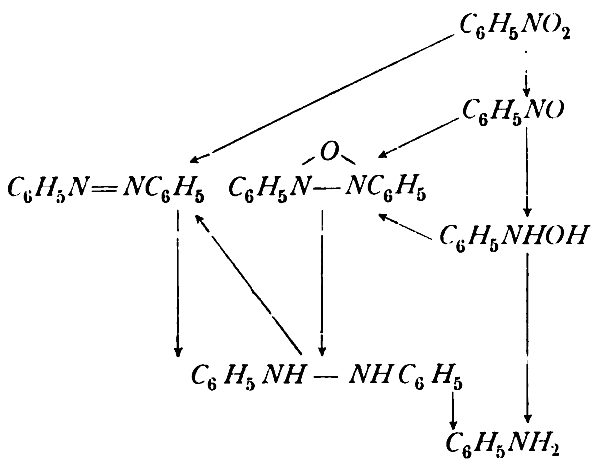
ZUR KENNTNIS DER ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION AROMATISCHER MONONITROKÖRPER IN SCHWACH ALKALISCHER LÖSUNG.

Von *Karl Elbs.*



Das von mir angegebene und mehrfach beschriebene (z. B. Zeitschr. f. Elektroch. **5,** 108; Jahrb. f. Elektrochemie **5,** 1898, 434) Verfahren zur elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper in annähernd neutraler, oder anfänglich neutraler, während des Verlaufes der Elektrolyse alkalisch werdender Lösung hat sich als eine in weitem Umfange brauchbare Darstellungsmethode bewährt. In der Mehrzahl der Fälle erhält man Azoderivate, in einer Minderheit Amine und nur ausnahmsweise schlecht definierte Produkte. Die Untersuchungen sind jetzt weit genug gediehen, um die Gesetzmässigkeiten, welchen die Reduktionsvorgänge unter den genannten Bedingungen bei verschiedenen Körperklassen folgen, festzustellen, und es erscheint deshalb an der Zeit, unter diesem Gesichtspunkte die zahlreichen Versuchsergebnisse übersichtlich zusammenzustellen.

Bei den vielen Reduktionsversuchen in den verschiedensten Klassen von Nitrokörpern wurde keine einzige Beobachtung gemacht, welche im Widerspruch mit dem von Haber und Schmidt (Zeitschr. f. physik. Chem. **32,** 271—278; Zeitschrift f. Elektroch. Ref. **6,** 512) aufgestellten Schema für die Reduktion des Nitrobenzols steht. Man darf also dieses Schema



(Die senkrechten Pfeile deuten elektrochemische Reduktionsvorgänge an, die schiefen rein chemische Umsetzungen.)

auf andere aromatische Mononitrokörper übertragen und ihm allgemeine Gültigkeit zuschreiben. Dies ist freilich nicht so zu verstehen, als ob nun die Reduktionsprodukte anderer Nitroverbindungen in quantitativer oder auch nur in qualitativer Hinsicht denen des Nitrobenzols entsprächen. Aber man ist auf Grundlage des Haberschen Schemas im stande, entweder unmittelbar anzugeben, oder durch Versuche in gewiesener Richtung festzustellen, welches die Ursachen der Abweichung im einzelnen Falle sind. Entsteht z. B. der Azoxykörper leicht, der Azokörper aber in mangelhafter Ausbeute, so muss dies daher rühren, dass entweder der Azoxykörper sich schwer zum Hydrazokörper reduziert, oder aber, dass dieser nur langsam zum Azokörper sich oxydiert, da ja der Hydrazokörper das notwendige Durchgangsprodukt zum Azokörper ist. Bildet sich neben dem Azokörper reichlich Amin, so lässt das Schema den Grund hierfür erkennen, entweder darin, dass Nitrosoverbindung und Hydroxylamin nur langsam sich umsetzen und deshalb ein erheblicher Teil des Hydroxylamins der Reduktion zum Amin unterliegt, oder darin, dass das Hydrazoderivat leicht zum Amin reduziert wird, statt durch Oxydation in das Azoderivat sich zu verwandeln, oder schliesslich darin, dass das Alkali Zeit findet, aus dem Hydroxylaminderivat Azoxykörper und Amin zu bilden. Zwischen diesen vom Schema offen gelassenen Möglichkeiten muss in jedem einzelnen Falle der Versuch entscheiden, eine Aufgabe, deren Lösung noch nicht weit gediehen ist.

Keinerlei Schwierigkeit bietet die Erklärung der Thatsache, dass in bestimmten Fällen wesentlich nur Azokörper, in anderen nur Amine auftreten, dass also beispielsweise unter genau gleichen Versuchsbedingungen *m*-Nitranilin *m*-Diamidoazobenzol, *p*-Nitranilin jedoch *p*-Phenylendiamin liefert. Diese Verschiedenheit beruht darauf, dass das *p*-Nitranilin leicht Chinonderivate liefert, nicht aber das *m*-Nitranilin. Ist das *p*-Nitranilin zum Hydroxylamin reduziert,

so wandelt sich dieses in Chinondiimid um, welches nunmehr bei weiterer Reduktion nur Diamin liefern kann:

$$1.\quad \begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NHOH & \end{array} = \begin{array}{ccc} & NH & \\ & \| & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & \| & \\ & NH & \end{array} + H_2O.$$

$$2.\quad \begin{array}{ccc} & NH & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NH & \end{array} + 2\,H = \begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NH_2 & \end{array}.$$

Am Wesen der Erklärung ändert sich nichts, wenn man eine ähnliche Umlagerung schon im nächst früheren Reduktionsstadium, in dem des Nitrosokörpers, annimmt:

$$1.\quad \begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NO & \end{array} = \begin{array}{ccc} & NH & \\ & \| & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & \| & \\ & NOH & \end{array}.$$

$$2.\quad \begin{array}{ccc} & NH & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NOH & \end{array} + 4\,H = \begin{array}{ccc} & NH_2 & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NH_2 & \end{array} + H_2O.$$

Denn auch das Chinonimidoxim kann bei weiterer Reduktion nur zum *p*-Phenylendiamin führen.

Anders beim *m*-Nitranilin, welchem als *m*-Disubstitutionsprodukt die Neigung zur Bildung von Chinonabkömmlingen fehlt. Hier reagieren Nitroso- und Hydroxylaminderivat glatt miteinander und erzeugen das Azoxyderivat, womit der Reduktionsverlauf in die Azoreihe hinübergeleitet ist:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ H & & NO \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NH_2 & \end{array} + \begin{array}{ccc} & H & \\ HOHN & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NH_2 & \end{array}$$

$$= \begin{array}{ccc} & H & \\ H & & N \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NH_2 & \end{array} \overset{O}{-} \begin{array}{ccc} & H & \\ N & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NH_2 & \end{array} + H_2O.$$

Noch ein Beispiel: *o*- und *p*-Nitrophenol liefern *o*- und *p*-Aminophenol, *o*- und *p*-Nitroanisol dagegen die entsprechenden Azokörper. Aus den beiden Nitrophenolen entstehen eben Chinonderivate:

$$\begin{array}{ccc} & OH & \\ H & & NO \\ & \bigcirc & \\ H & & N \\ & H & \end{array} = \begin{array}{ccc} & O & \\ & \| & \\ H & & =NOH \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & H & \end{array}$$

und

$$\begin{array}{ccc} & OH & \\ H & & NHOH \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & H & \end{array} = \begin{array}{ccc} & O & \\ & \| & \\ H & & =NOH \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & H & \end{array} + H_2O,$$

bezw.

$$\begin{array}{ccc} & OH & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NO & \end{array} = \begin{array}{ccc} & O & \\ & \| & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & \| & \\ & NOH & \end{array}$$

und

$$\begin{array}{ccc} & OH & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & NHOH & \end{array} = \begin{array}{ccc} & O & \\ & \| & \\ H & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & \| & \\ & NH & \end{array} + H_2O,$$

die sich weiterhin zu Aminophenolen reduzieren; ist jedoch das Phenolhydroxyl veräthert, so ist die Bildung von Chinonabkömmlingen gehindert, und die Reduktion wird durch die Umsetzung zwischen Nitroso- und Hydroxylaminderivat:

$$\begin{array}{ccc} & OCH_3 & \\ H & & NO \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & H & \end{array} + \begin{array}{ccc} & OCH_3 & \\ H & & NHOH \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & H & \end{array}$$

$$= \begin{array}{ccc} & CH_3O & \\ H & & N \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & H & \end{array} \overset{O}{--} \begin{array}{ccc} & OCH_3 & \\ N & & H \\ & \bigcirc & \\ H & & H \\ & H & \end{array} + H_2O$$

in die Azoreihe hinübergeleitet.

Ganz dasselbe gilt, wenn in einem *o*- oder *p*-Nitroamin die Amidogruppe acyliert, nicht aber, wenn sie alkyliert[1]) ist. So liefert *p*-Nitrobenzoyldiphenylamin Azoderivate, weil sein Nitroso- und Hydroxylaminderivat nicht zu Chinonabkömmlingen sich umlagern können, sondern zu Benzoylazoxydiphenylamin sich kondensieren:

1) Quaternäre Ammoniumverbindungen müssten sich wie acylierte Amine verhalten; eine experimentelle Prüfung steht noch aus, da es bisher nicht gelungen ist, eine zur Untersuchung geeignete Nitroammoniumverbindung darzustellen.

$$C_6H_5 > N \text{-}C_6H_4(NO)\ (\ldots) + HOHN\text{-}C_6H_4\text{-}N < C_6H_5, CO\cdot C_6H_5$$

$$= H_2O + C_6H_5 > N \text{-}C_6H_4\text{-}N(-O-)N\text{-}C_6H_4\text{-}N < C_6H_5, COC_6H_5;$$

C_6H_5CO

p-Nitrodiphenylamin dagegen p-Aminodiphenylamin, weil hier der Bildung von Chinonderivaten nichts im Wege steht:

$$NHC_6H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NO = NC_6H_5\text{=}C_6H_4\text{=}NOH; \quad NHC_6H_5\text{-}C_6H_4\text{-}NHOH = NC_6H_5\text{=}C_6H_4\text{=}NH.$$

In der folgenden systematischen Zusammenstellung finden sich nicht nur die Ergebnisse veröffentlichter und noch unveröffentlichter Untersuchungen aus dem physikalisch-chemischen Universitäts-Laboratorium Giessen, sondern auch alle sonstigen einschlägigen Angaben in möglichster Vollständigkeit verzeichnet.

1. **Nitrobenzol und seine Homologen liefern Azokörper;** Amine treten gar nicht oder nur in Spuren auf.

Belege.

1. Aus Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$:

Azoxybenzol $C_6H_5N(-O-)NC_6H_5$.

Azobenzol $C_6H_5N=NC_6H_5$.

(Ausb. 95 %.)

Hydrazobenzol $C_6H_5NH-NHC_6H_5$.

(Ausb. 80 bis 90 %.)

Benzidin $NH_2C_6H_4-C_6H_4NH_2$. (4) (1) (4)

(Haeussermann, Chem.-Ztg. 17, 129. Elbs, Chem.-Ztg. 17, 209. Elbs und Kopp, Z. f. Elch. 5, 108. Jahrb. Elch. 5, 436.)

2. Aus o-Nitrotoluol $CH_3\cdot C_6H_4NO_2$: (2) (1)

o-Azotoluol $CH_3\cdot C_6H_4N=NC_6H_4\cdot CH_3$. (2) (1) (2)

(Ausb. 90 bis 95 %.)

o-Hydrazotoluol

$CH_3\cdot C_6H_4NH-NHC_6H_4\cdot CH_3$. (2) (1) (2)

(Ausb. 85 bis 90 %.)

o-Tolidin $\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix} > C_6H_3 - C_6H_3 < \begin{matrix}CH_3(3)\\NH_2(4)\end{matrix}$. (1)

(Haeussermann, Chem.-Ztg. 17, 129. Elbs und Kopp, Z. f. Elch. 5, 110. Löb, Z. f. Elch. 5, 459. Jahrb. Elch. 5, 436.)

3. Aus m-Nitrotoluol $CH_3\cdot C_6H_4NO_2$: (3) (1)

m-Azotoluol $CH_3\cdot C_6H_4N=NC_6H_4\cdot CH_3$. (3) (1) (3)

(Ausb. 91 %.)

m-Hydrazotoluol

$CH_3\cdot C_6H_4NH-NHC_6H_4\cdot CH_3$. (3) (1) (3)

m-Tolidin $\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix} > C_6H_3 - C_6H_3 < \begin{matrix}CH_3(2)\\NH_2(4)\end{matrix}$. (1)

(Ausb. 70 %.)

(Rohde, Z. f. Elch. 5, 322. Jahrb. Elch. 5, 437.)

4. Aus p-Nitrotoluol $CH_3\cdot C_6H_4NO_2$: (4) (1)

p-Azotoluol $CH_3\cdot C_6H_4N(-O-)NC_6H_4\cdot CH_3$. (4) (1) (4)

p-Azoxytoluol $CH_3\cdot C_6H_4N=NC_6H_4\cdot CH_3$. (4) (1) (4)

(Ausb. 96 %.)

p-Hydrazotoluol

$CH_3\cdot C_6H_4NH-NHC_6H_4\cdot CH_3$. (4) (1) (4)

(Ausb. quantitativ.)

(Elbs, Chem.-Z. 17, 209. Z. f. Elch. 4, 499. Elbs und Kopp, Z. f. Elch. 5, 110. Löb, Z. f. Elch. 5, 459. Jahrb. Elch. 5, 13, 436.)

5. Aus p-Nitro-o-Xylol $C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$:

p-Azoxy-o-Xylol $(CH_3)_2C_6H_3N(-O-)NC_6H_3(CH_3)_2$.

p-Azo-o-Xylol $(CH_3)_2C_6H_3N=NC_6H_3(CH_3)_2$.

(Ausb. 90 bis 95 %.)

p-Hydrazo-o-Xylol $(CH_3)_2C_6H_3NH-NHC_6H_3(CH_3)_2$.

(Ausb. 70 bis 80 %.)

(Elbs und Kopp, Z. f. Elch. 5, 110. Jahrb. Elch. 5, 438.)

6. Aus *p*-Nitro-*m*-Xylol

CH_3
H NO_2 :
CH_3 H
H

p-Azoxy-*m*-Xylol

CH_3 — O — CH_3
H $N - N$ H
CH_3 H H NH_3 .
H H

(Ausb. 85 %.)

p-Azo-*m*-Xylol

CH_3 CH_3
H $N = N$ H
CH_3 H H CH_3 .
H H

(Ausb. 95 %.)

p-Hydrazo-*m*-Xylol

CH_3 CH_3
H $NH - NH$ H
CH_3 H H CH_3 .
H H

(Ausb. 75 %.) (Gaumer-Giessen.)

Ferner sind hierher zu rechnen einige Abkömmlinge des Nitrobenzols, welche in einer Seitenkette einen grösseren Atomkomplex angelagert enthalten, in der Seitenkette substituierte Nitrotoluole.

7. Aus *o*-Nitrobenzylanilin

$C_6H_5NHCH_2$
H NO_2 :
H H
H

o-Azoxybenzylanilin

$C_6H_5NHCH_2$ — O — $CH_2NHC_6H_5$
H $N - N$ H
H H H H .
H H

(Ausb. 17 % als Nebenprodukt des Azokörpers.)

o-Azobenzylanilin

$C_6H_5NHCH_2$ $CH_2NHC_6H_5$
H $N = N$ H
H H H H .
H H

(Ausb. 68 % neben 17 % Azoxykörper.)

o-Hydrazobenzylanilin

$C_6H_5HHCH_2$ $CH_2NHC_6H_5$
H $NH - NH$ H
H H H H .
H H

(Ausb. 70 % neben sehr geringen Mengen von *o*-Aminobenzylanilin.)

Di-ω-Phenylamino-*o*-Tolidin

H H
H — H
NH_2 H H NH_2 .
$C_6H_5NHCH_2$ $CH_2NHC_6H_5$

(Ausb. 40 %.) (Gaumer-Giessen.)

8. Aus *p*-Nitrobenzylanilin

H
H NO_2 :
$C_6H_5NHCH_2$ H
H

p-Azoxybenzylanilin

H — O — H
H $N - N$ H
$C_6H_5NHCH_2$ H H $CH_2NHC_6H_5$.
H H

(Ausb. quantitativ.) (Gaumer-Giessen.)

9. Aus Nitrotolylaminophenylmethan

H H
H $-CH_2-$ NO_2 :
NH_2 H CH_3 H
H H

Azoxytolylaminophenylmethan

H H — O — H H
H $-CH_2-$ $N - N$ $-CH_2-$ H
NH_2 H CH_3 H H CH_3 H NH_2 .
H H H H

(Ausb. gut.)

Azotolylaminophenylmethan

H H H H
H $-CH_2-$ $N = N$ $-CH_2-$ H
NH_2 H CH_3 H H CH_3 H NH_2 .
H H H H

Hydrazotolylaminophenylmethan

H H H H
H $-CH_2-$ $NH - NH$ $-CH_2-$ H
NH_2 H CH_3 H H CH_3 H NH_2 .
H H H H

(Friedberger-Giessen.)

10. Aus *m*-Nitroleukomalachitgrün

H
H NO_2
H H
CH
H H H H
H H H H
$(CH_3)_2N$ $N(CH_3)_2$

m-Azoxyleukomalachitgrün

```
    H     / O \      H
  H /\ N ———————— N /\ H
  H \/ H          H \/ H
      |              |
     CH             CH
    /  \           /  \
H /\H  H /\H   H /\H  H /\H
H \/H  H \/H   H \/H  H \/H
N(CH3)2 N(CH3)2 N(CH3)2 N(CH3)2
```

(Rohde-Giessen.)

Schliesslich:

11. Aus *o*-Nitrodiphenyl $\underset{(2)}{C_6H_5}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

o-Azoxydiphenyl

$$\underset{(2)}{C_6H_5}\cdot C_6H_4N\overset{O}{-}\underset{(1)}{}NC_6H_4\cdot\underset{(2)}{C_6H_5}.$$

(Ausb. 30 bis 40%.) (Koch-Giessen.)

12. Aus *p*-Nitrodiphenyl $\underset{(4)}{C_6H_5}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Azoxydiphenyl

$$\underset{(4)}{C_6H_5}\cdot C_6H_4N\overset{O}{-}\underset{(1)}{}NC_6H_4\cdot\underset{(4)}{C_6H_5}.$$

(Ausb. 91%; daneben unerhebliche Mengen von *p*-Aminodiphenyl.) (Koch-Giessen.)

Aus mononitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Kohlenstoffkernen wurden bisher keine Azokörper erhalten. Zahlreiche Versuche mit α-Nitronaphthalin schlugen fehl.

2. Halogenisierte Nitrobenzole und ihre Homologen liefern Azokörper.

Gelegentlich auftretende Schwierigkeiten rühren davon her, dass die alkalische Kathodenflüssigkeit das durch die Nitrogruppe beweglich gemachte Halogen angreift, oder auch umgekehrt die durch mehrere Halogenatome beweglich gewordene Nitrogruppe.

Belege:

1. Aus *o*-Chlornitrobenzol $\underset{(2)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

o-Dichlorazoxybenzol $\underset{(2)}{Cl}C_6H_4N\overset{O}{-}\underset{(1)}{}NC_6H_4\underset{(2)}{Cl}.$

(Ausb. 45%, daneben *o*-Chloranilin $\underset{(2)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$ und *o*-Aminophenol $\underset{(2)}{HO}C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.

o-Dichlorazobenzol $\underset{(2)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{N{=}N}C_6H_4\underset{(2)}{Cl}.$

(Ausb. 80%, berechnet auf Azoxykörper als Ausgangsmaterial.)

o-Dichlorhydrazobenzol

$$\underset{(2)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{NH{-}NH}C_6H_4\underset{(2)}{Cl}.$$

(Ausb. 70% von der Azoxyverbindung aus.)

o-Dichlorbenzidin

```
     H          H
  Cl /\ ———— /\ Cl
 NH2 \/ H  H \/ NH2 .
     H          H
```

(Wipplinger-Giessen.)

2. Aus *m*-Chlornitrobenzol $\underset{(3)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

m-Dichlorazoxybenzol $\underset{(3)}{Cl}C_6H_4N\overset{O}{-}\underset{(1)}{}NC_6H_4\underset{(3)}{Cl}.$

(Ausb. 88%.)

m-Dichlorazobenzol $\underset{(3)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{N{=}N}C_6H_4\underset{(3)}{Cl}.$

(Ausb. 75%.)

m-Dichlorhydrazobenzol

$$\underset{(3)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{NH{-}NH}C_6H_4\underset{(3)}{Cl}.$$

m-Dichlorbenzidin

```
     Cl         Cl
   H /\ ———— /\ H
 NH2 \/ H  H \/ NH2 .
     H          H
```

(Ausb. 53%.) (Wipplinger-Giessen.)

3. Aus *p*-Chlornitrobenzol $\underset{(4)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Dichlorazoxybenzol $\underset{(4)}{Cl}C_6H_4N\overset{O}{-}\underset{(1)}{}NC_6H_4\underset{(4)}{Cl}.$

(Ausb. 85%.)

p-Dichlorazobenzol $\underset{(4)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{N{=}N}C_6H_4\underset{(4)}{Cl}.$

(Ausb. 75%).

p-Dichlorhydrazobenzol

$$\underset{(4)}{Cl}C_6H_4\underset{(1)}{NH{-}NH}C_6H_4\underset{(4)}{Cl}.$$

(Ausb. 70%.) (Wipplinger-Giessen.)

4. Aus *p*-Dichlornitrobenzol $\underset{(2,5)}{Cl_2}C_6H_3\underset{(1)}{NO_2}$:

Tetrachlorazoxybenzol $\underset{(2,5)}{Cl_2}C_6H_3N\overset{O}{-}\underset{(1)}{}NC_6H_3\underset{(2,5)}{Cl_2}.$

(Ausb. 50%; daneben *p*-Dichloranilin $\underset{(2,5)}{Cl_2}C_6H_3\underset{(1)}{NH_2}$ und Chloraminophenol $\underset{(5)}{Cl}\underset{(2)}{(OH)}C_6H_3\underset{(1)}{NH_2}$.)

Tetrachlorazobenzol $\underset{(2,5)}{Cl_2}C_6H_3\underset{(1)}{N{=}N}C_6H_3\underset{(2,5)}{Cl_2}.$

(Ausb. 85% vom Azoxykörper aus.)



Tetrachlorhydrazobenzol
$\underset{(2,5)}{Cl_2 C_6 H_3} \underset{(1)}{NH—NH} \underset{(2,5)}{C_6 H_3 Cl_2}$.
(Ausb. 60 % von der Azoxyverbindung aus.)

s-Tetrachlorbenzidin (Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit Cl, H, NH_2, H, Cl).

(Ausb. 60 % von der Hydrazoverbindung aus.)
(Wipplinger-Giessen.)

5. Aus *o*-Bromnitrobenzol $\underset{(2)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{NO_2}$:

o-Dibromazoxybenzol $\underset{(2)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{N \overset{O}{—} N} C_6 H_4 \underset{(2)}{Br}$.
(Ausb. schlecht.)
o-Dibromazobenzol $\underset{(2)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{N = N} C_6 H_4 \underset{(2)}{Br}$.
(Ausb. gering.) (Henze-Giessen.)

6. Aus *m*-Bromnitrobenzol $\underset{(3)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{NO_2}$:

m-Dibromazoxybenzol $\underset{(3)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{N \overset{O}{—} N} C_6 H_4 \underset{(2)}{Br}$.
(Ausb. über 90 %.)
m-Dibromazobenzol $\underset{(3)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{N = N} C_6 H_4 \underset{(3)}{Br}$.
(Ausb. 85 %.)
m-Dibromhydrazobenzol
$\underset{(3)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{NH—NH} C_6 H_4 \underset{(3)}{Br}$.

m-Dibrombenzidin (Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit Br, H, N/H_2N, H, NH_2).

(Ausb. 68 %.) (Henze-Giessen.)

7. Aus *p*-Bromnitrobenzol $\underset{(4)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{NO_2}$:

p-Dibromazoxybenzol $\underset{(4)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{N \overset{O}{—} N} C_6 H_4 \underset{(4)}{Br}$.
(Ausb. 72 %.)
p-Dibromazobenzol $\underset{(4)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{N = N} C_6 H_4 \underset{(4)}{Br}$.
(Ausb. 85 %.)
p-Dibromhydrazobenzol
$\underset{(4)}{Br} C_6 H_4 \underset{(1)}{NH—NH_4} C_6 H_4 \underset{(4)}{Br}$.
(Ausb. 80 %.) (Henze-Giessen.)

8. Aus *m*-Jodnitrobenzol $\underset{(3)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{NO_2}$:

m-Dijodazoxybenzol $\underset{(3)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{N \overset{O}{—} N} C_6 H_4 \underset{(3)}{J}$.
(Ausb. 75 %.)

m-Dijodazobenzol $\underset{(3)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{N = N} C_6 H_4 \underset{(3)}{J}$.
(Ausb. 78 %.)
m-Dijodhydrazobenzol $\underset{(3)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{NH—NH} C_6 H_4 \underset{(3)}{J}$.

m-Dijodbenzidin (Strukturformel: zwei Benzolringe, je mit J, H, NH_2, H, H).

(Ausb. gering.) (Henze-Giessen.)

9. Aus *p*-Jodnitrobenzol $\underset{(4)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{NO_2}$:

p-Dijodazoxybenzol $\underset{(4)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{N \overset{O}{—} N} C_6 H_4 \underset{(4)}{J}$.
(Ausb. 70 %.)
p-Dijodazobenzol $\underset{(4)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{N = N} C_6 H_4 \underset{(4)}{J}$.
(Ausb. 75 %.)
p-Dijodhydrazobenzol $\underset{(4)}{J} C_6 H_4 \underset{(1)}{NH—NH} C_6 H_4 \underset{(4)}{J}$.
(Ausb. gering.) (Henze-Giessen.)

10. Aus *o*-Chlor-*m*-Nitrotoluol (Strukturformel: Benzolring mit H, NO_2, H, CH_3, Cl, H):

o-Dichlor-*m*-Azoxytoluol (Strukturformel: $N \overset{O}{—} N$, zwei Ringe mit H, H, Cl, H, CH_3).
(Ausb. 85 %.)

o-Dichlor-*m*-Azotoluol (Strukturformel: $N = N$, zwei Ringe mit H, H, Cl, H, CH_3).
(Ausb. gut.)

o-Dichlor-*m*-Hydrazotolul (Strukturformel: $NH—NH$, zwei Ringe mit H, H, Cl, H, CH_3).

(Ausb. 75 %; bei allen drei Reduktionsstufen bildet sich etwas *o*-Chlor-*m*-Toluidin (Strukturformel: Benzolring mit H, NH_2, H, CH_3, Cl, H).)

(Friedberger-Giessen.)

(Fortsetzung folgt.)

ELEKTROCHEMISCHE BEZEICHNUNGEN.

Vorgeschlagen dem Internationalen Kongress für Elektrizität in Paris.

Von *M. A. Hollard.*

Die elektrochemische Sektion des IV. Kongresses für angewandte Chemie hatte eine Kommission erwählt für eine internationale Einigung betreffs der Bezeichnung elektrochemischer Einheiten. Es ist nicht abzusehen, wann diese Kommission zusammentreten wird. Für die Zwischenzeit schlage ich als Mitglied der Kommission vor, folgende Bezeichnungsweisen anzunehmen.

p : Osmotischer Druck.
P : Lösungstension.
j : Ionisationswärme.
λ_V : Molekularleitfähigkeit (V bezeichnet das Volumen, in dem ein Gramm-Molekül gelöst ist).
γ : Spezifische Leitfähigkeit.
v_a : Ueberführungsgeschwindigkeit des Anions.
v_k : Ueberführungsgeschwindigkeit des Kations.
e : Elektromotorische Kraft der Polarisation.
ε_a : Polarisationsspannung des Anions.
ε_k : Polarisationsspannung des Kations.
V : Molekularvolumen (Volumen, das durch ein Gramm-Molekül eingenommen wird).
Λ : $\left(= \frac{1}{V}\right)$ Molekularkonzentration (Anzahl der in der Volumeinheit gelösten Gramm-Moleküle).
Δ : Dissociationskonstante.
δ : Dissociationsgrad.
n : Ueberführungszahl.
ν : Wertigkeit eines Elementes.

Bei der Wahl habe ich mich bemüht, unter den gebräuchlichen Bezeichnungen nur die beizubehalten, die nicht mit den von den früheren elektrischen Kongressen angenommenen Einheitsbezeichnungen kollidieren.

Der Gebrauch des Symbols μ_V für die molekulare Leitfähigkeit muss vermieden werden, weil der griechische Buchstabe μ bereits die magnetische Permeabilität bezeichnet. Was den Buchstaben Λ (gross Lambda) betrifft, der von Kohlrausch und Le Blanc für die molekulare Leitfähigkeit gebraucht wird, so ziehe ich vor, ihn für die Molekularkonzentration zu benutzen; denn diese Grösse ist der reciproke Wert der durch V bezeichneten Grösse, und man kann sie deshalb nicht besser bezeichnen als durch ein umgekehrtes V, d. h. Λ.

Die Geschwindigkeiten v_a und v_k müssten in Centimetern pro Sekunde ausgedrückt werden; das Gesetz von Kohlrausch erhält so die präcise Form:

$$\text{(1)} \quad \Lambda = \frac{K}{\zeta} \delta (v_a + v_k),$$

oder

$$\text{(2)} \quad \Lambda = \frac{K}{\zeta} \delta v_a + \frac{K}{\zeta} \delta v_k.$$

K ist eine Konstante und ζ repräsentiert die elektrische Spannung pro Centimeter.

Die Herren Kohlrausch und Le Blanc ziehen vor, die beiden rechts stehenden Ausdrücke der Gleichung (2) durch l_a und l_k zu ersetzen, Grössen, denen sie den Namen Beweglichkeiten geben; das Gesetz von Kohlrausch nimmt so die scheinbar einfache Form an:

$$\text{(3)} \quad \Lambda = l_a + l_k,$$

d. h. die molekulare Leitfähigkeit ist gleich der Summe der Beweglichkeiten von Anion und Kation.

Dies Gesetz ist leider nicht so einfach, wie es scheint. Es scheint eine sehr klare Beziehung zwischen der molekularen Leitfähigkeit einer Lösung und den Geschwindigkeiten ihrer Ionen auszudrücken; der Ausdruck Beweglichkeit scheint die Idee der Geschwindigkeit zu enthalten: es ist dies nicht ganz korrekt. Es genügt, um sich davon zu überzeugen, die Dimensionen der „Beweglichkeit" und der „Geschwindigkeit" zu vergleichen, nämlich

$$L^{1/2} M^{1/2} T^{-3} \text{ und } LT^{-1}.$$

Ich schlage also vor, den Ausdruck Beweglichkeit abzuschaffen, von welchem die Einführung einer falschen Auffassung zu befürchten ist, und das Kohlrauschsche Gesetz in der Form (1) auszudrücken, die nach meinem Dafürhalten allein geeignet ist, den ganzen

Wert und die ganze Wichtigkeit des Gesetzes ans Licht zu stellen.

Man bezeichne die Dissociationskonstante durch den griechischen Buchstaben Δ, um an die Beziehung dieser Konstanten mit dem Dissociationsgrad zu erinnern, der mit δ zu bezeichnen ist,

$$\Delta = \frac{\delta^2}{V(1-\delta)}.$$

Ostwald, der bekanntlich diese Beziehung gefunden hat, bezeichnete diese Konstante mit K; man vermeide diesen Buchstaben, weil es Brauch ist, ihn für numerische Konstanten, ohne Dimensionen, zu verwenden.

SPRECHSAAL.

Bemerkung zu der Abhandlung von A. Kendrick[1]): Die Ueberführungszahl von Schwefelsäuregemischen aus Messungen am Bleiakkumulator.

Von Ed. Grüneisen.

Herr A. Kendrick hat in Tabelle VI der citierten Abhandlung seine Resultate mit denen anderer Beobachter verglichen. Spalte 3 enthält die der Zusammenstellung von Kohlrausch und Holborn[2]) entnommenen Ueberführungszahlen, die jedoch versehentlich einem falschen Prozentgehalt zugeschrieben sind. Der Verfasser hat offenbar bei der Umrechnung des Prozentgehaltes in Aequivalentgehalt statt des Aequivalentgewichtes das Molekulargewicht benutzt, wodurch die Uebereinstimmung der zweiten und dritten Spalte in der genannten Tabelle schlechter erscheint, als sie thatsächlich ist.

So gehören nach Kohlrausch und Holborn z. B. die Ueberführungszahlen

n = 0,807 zu 0,245%,
0,812 „ 0,97 „
0,830 „ 13,5 „
0,784 „ 28,4 „
0,732 „ 38,1 „

so dass sich die Kendrickschen Zahlen dieser Reihe gut einfügen.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 1900, Nr. 5, S. 52.

2) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 201, Teubner, Leipzig, 1898.

REPERTORIUM.

GALVANISCHE ELEMENTE.

A. J. Boult (Engl. Pat. 17258, 1898) baut ein **Chromsäure-Element mit Diaphragma.** Sonderbar ist die Verwendung zweier parallel geschalteter Kohlecylinder; infolge dessen muss der Erfinder eine eigenartige Doppelcylinder-Thonzelle herstellen, wodurch der praktische Wert des Elementes sicherlich nicht gewinnt. E.

W. G. Heys (Engl. Pat. 26026 und 26116, 1898) konstruiert **Elemente** nach Art des Daniellschen mit einer Vorrichtung zum Ablassen verbrauchter Schwefelsäure, bezw. Zinksulfatlösung. E.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 4. Oktober einschliesslich) zu erheben.

Nr. 714. Voelker, Dr. S. A., Köln-Ehrenfeld, Venloer Str. 190; durch C. G. von Wirkner.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 770. Lippens, Paul, Ingenieur, 13 Quai au blé, Gent (Belgien).
„ 771. Schuen, Wilhelm, Fabrikant elektrometallurgischer Versuchsöfen und Apparate, Aachen, Templergraben 18.
„ 772. Dutoit, Prof. Dr. Paul, Lausanne, Schweiz.

Adressenänderungen.

Nr. 706. Möller, jetzt: Wabern, Aktienzuckerfabrik.
„ 582. Euler, jetzt: Stockholm, Bergsgatan 18.
„ 741. Silbermann, jetzt: Augsburg, Hannstetter Strasse 35.
„ 403. Stockmeier, jetzt: Nürnberg, Webersplatz 5, I.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 13. 27. September 1900. VII. Jahrgang.

ZUR KENNTNIS DER ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION AROMATISCHER MONONITROKÖRPER IN SCHWACH ALKALISCHER LÖSUNG.

Von *Karl Elbs*.

(Fortsetzung und Schluss.)

11. Aus *o*-Chlor-*p*-Nitrotoluol (H; H, NO_2; CH_3, H; Cl):

o-Dichlor-*p*-Azoxytoluol

H, H, CH_3, H, Cl — N(O)N — H, H, H, CH_3, Cl.

(Ausb. 92%.)

o-Dichlor-*p*-Azotoluol

H, H, CH_3, H, Cl — N=N — H, H, H, CH_3, Cl.

(Ausb. 80%.)

o-Dichlor-*p*-Hydrazotoluol

H, H, CH_3, H, Cl — NH—NH — H, H, H, NH_3, Cl.

(Friedberger-Giessen.)

12. Aus *p*-Chlor-*o*-Nitrotoluol (CH_3; H, NO_2; H, H; Cl):

p-Dichlor-*o*-Azoxytoluol

CH_3, H, H, H, Cl — N(O)N — CH, H, H, H, Cl.

(Ausb. 87%.)

p-Dichlor-*o*-Azotoluol

CH_3, H, H, H, Cl — N=N — CH_3, H, H, H, Cl.

(Ausb. 83%.)

p-Dichlor-*o*-Hydrazotoluol

CH_3, H, H, H, Cl — NH—NH — CH_3, H, H, H, Cl.

(Ausb. 75%.)

m-Dichlor-*o*-Tolidin

Cl, H, H_2N, H, CH_3 — Cl, H, H, NH_2, CH_3.

(Ausb. 42%.) (Friedberger-Giessen.)

13. Aus *p*-Chlor-*m*-Nitrotoluol (Cl; H, NO_2; H, H; CH_3):

p-Dichlor-*m*-Azoxytoluol

Cl, H, H, H, CH_3 — N(O)N — Cl, H, H, H, CH_3:

(Ausb. 65%.)

p-Dichlor-*m*-Azotoluol

Cl, H, H, H, CH_3 — N=N — Cl, H, H, H, CH_3.

(Ausb. 60%.)

p-Dichlor-*m*-Hydrazotoluol

Cl, H, H, H, CH_3 — NH—NH — Cl, H, H, H, CH_3.

(Ausb. 50%; bei allen drei Reduktionsstufen bilden sich als Nebenprodukte *o*-Chlor-*m*-Toluidin (Cl, NH_2, CH_3) und *o*-Amino-*m*-Kresol (OH; H, NH_2; H, H; CH_3).)

o-Dichlor-*m*-Tolidin

CH_3, H, NH_2, H, Cl — CH_3, H, H, NH_2, Cl.

(Ausb. 35%.) (Friedberger-Giessen.)

3. Nitrobenzol-*m*-Sulfonsäure und ihre Homologen liefern Azokörper.

Für Sulfonsäuren mit *o*- und *p*-Stellung der Sulfongruppe zur Nitrogruppe liegen noch keine abgeschlossenen Versuche vor, doch scheinen sie sich gerade so zu verhalten, wie die Nitro-*m*-Sulfonsäuren.

1. Aus Nitrobenzol-*m*-Sulfonsäure

$$\underset{(3)}{SO_3H}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}:$$

Azobenzol-*m*-Disulfonsäure

$$\underset{(3)}{SO_3H}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{N=N}C_6H_4\cdot \underset{(3)}{SO_3H}.$$

(Ausb. quantitativ.)

Hydrazobenzol-*m*-Disulfonsäure

$$\underset{(3)}{SO_3H}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH-NH}C_6H_4\cdot \underset{(3)}{SO_3H}.$$

(Ausb. gut.)

Benzidin-*m*-Disulfonsäure

$$\begin{array}{c} SO_3H \qquad SO_3H \\ H \;\; \bigcirc \text{———} \bigcirc \;\; H \\ NH_2 \quad H \quad H \quad NH_2 \\ H \qquad\qquad H \end{array}.$$

(Ausb. über 70%.) (Rougy-Giessen.)

2. Aus *o*-Nitrotoluol-*p*-Sulfonsäure

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H \bigcirc NO_2 \\ H \quad H \\ SO_3H \end{array}:$$

o-Azoxytoluol-*p*-Disulfonsäure

$$\begin{array}{c} CH_3 \;\; \diagup O \diagdown \;\; CH_3 \\ H \bigcirc N \;—\; N \bigcirc H \\ H \quad H \qquad H \quad H \\ SO_3H \qquad SO_3H \end{array}.$$

(Ausb. 88%.)

o-Azotoluol-*p*-Disulfonsäure

$$\begin{array}{c} CH_3 \qquad CH_3 \\ H \bigcirc N=N \bigcirc H \\ H \quad H \qquad H \quad H \\ SO_3H \qquad SO_3H \end{array}.$$

(Ausb. 88%.)

o-Hydrozatoluol-*p*-Disulfonsäure

$$\begin{array}{c} CH_3 \qquad CH_3 \\ H \bigcirc NH-NH \bigcirc H \\ H \quad H \qquad H \quad H \\ SO_3H \qquad SO_3H \end{array}.$$

(Ausb. gut.)

o-Tolidin-*m*-Disulfonsäure

$$\begin{array}{c} SO_3H \qquad SO_3H \\ H \bigcirc \text{———} \bigcirc H \\ NH_2 \quad H \quad H \quad NH_2 \\ CH_3 \qquad CH_3 \end{array}.$$

(Ausb. 68%, vom Hydrazokörper aus gerechnet 90%.)

(Rougy, Aschenbrenner-Giessen.)

3. Aus *p*-Nitrotoluol-*o*-Sulfonsäure

$$\begin{array}{c} H \\ H \bigcirc NO_2 \\ CH_3 \quad H \\ SO_3H \end{array}:$$

p-Azotoluol-*o*-Disulfonsäure

$$\begin{array}{c} H \qquad\qquad H \\ H \bigcirc N=N \bigcirc H \\ CH_3 \quad H \qquad H \quad CH_3 \\ SO_3H \qquad SO_3H \end{array}.$$

(Ausb. 86%.) (Rougy-Giessen.)

4. Nitrobenzolcarbonsäuren liefern Azokörper.

Belege.

1. Aus *o*-Nitrobenzoësäure $\underset{(2)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

o-Azoxybenzoësäure

$$\underset{(2)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{N\overset{\diagup O \diagdown}{\;—\;}N}C_6H_4\cdot\underset{(2)}{COOH}.$$

(Ausb. 50%.)

o-Hydrazobenzoësäure

$$\underset{(2)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH-NH}C_6H_4\cdot\underset{(2)}{COOH}.$$

(Ausb. gering.)

(Löb, Zeitschr. f. Elch. **2**, 532; Zeitschr. f. ang. Chem. **1896**, 239; Jahrb. Elch. **3**, 303.)

2. Aus *m*-Nitrobenzoësäure $\underset{(3)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

m-Azobenzoësäure

$$\underset{(3)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{N=N}C_6H_4\cdot\underset{(3)}{COOH}.$$

(Ausb. quantitativ.) (Löb, ebenda.)

3. Aus *p*-Nitrobenzoësäure $\underset{(4)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Azobenzoësäure

$$\underset{(4)}{COOH}\cdot C_6H_4\underset{(1)}{N=N}C_6H_4\cdot\underset{(4)}{COOH_4}.$$

(Ausb. quantitativ.) (Löb, ebenda.)

4. Aus α-Nitrophthalsäure

$$\begin{array}{c} COOH \\ COOH \bigcirc NO_2 \\ H \quad H \\ H \end{array}:$$

α-Azophthalsäure

$$\begin{array}{c} COOH \qquad\qquad COOH \\ COOH \bigcirc N=N \bigcirc COOH \\ H \quad H \qquad H \quad H \\ H \qquad\qquad H \end{array}.$$

(Ausb. 83%, daneben Spuren von α-Aminophthalsäure

$$\begin{array}{c} COOH \\ COOH \bigcirc NH_2 \\ H \quad H \\ H \end{array}.)$$

α-Hydrazophthalsäure

$$\begin{array}{c} COOH \qquad\qquad COOH \\ COOH \bigcirc NH-NH \bigcirc COOH \\ H \quad H \qquad H \quad H \\ H \qquad\qquad H \end{array}.$$

(Ausb. gut; daneben etwas α-Aminophtalsäure.)

Benzidintetracarbonsäureanhydrid

$O \diagdown$ $/ O$
$| \; CO$ $CO \; |$
CO ⬡——⬡ CO
NH_2 H H NH_2
H H

(Ausb. 81 %.) (Koch-Giessen.)

5. Aus β-Nitrophthalsäure $COOH$ ⬡ NO_2 / $COOH$ ⬡ H (mit H oben und unten):

β-Azophthalsäure $COOH$ ⬡ $N=N$ ⬡ $COOH$ / $COOH$ ⬡ H H ⬡ $COOH$ (mit H oben und unten).

(Ausb. 88 % neben Spuren von β-Aminophthalsäure $COOH$ ⬡ NH_2 / $COOH$ ⬡ H (mit H oben und unten).)

β-Hydrazophthalsäure

$COOH$ ⬡ $NH-NH$ ⬡ $COOH$ / $COOH$ ⬡ H H ⬡ $COOH$ (mit H oben und unten).

(Koch-Giessen.)

5. *m*- und *p*-Nitrosäurenitrile liefern Azokörper, je nach den Versuchsbedingungen mit oder ohne teilweise Verseifung.

Belege:

1. Aus *m*-Nitrobenzonitril $\underset{(3)}{CN} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

m-Azobenzoësäurenitril

$$\underset{(3)}{CN} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = NC_6H_4 \cdot \underset{(3)}{CN}.$$

(Ausb. 30 %.)

m-Azoxybenzamid

$$\underset{(3)}{NH_2CO} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N \overset{O}{—} N}C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{CONH_2}.$$

(Ausb. 80 bis 90 %.)

m-Azobenzamid

$$NH_2CO \cdot C_6H_4N = NC_6H_4 \cdot CONH_2.$$

(Ausb. 80 bis 90 %.) (Saame-Giessen.)

2. Aus *p*-Nitrobenzonitril $\underset{(4)}{CN} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Azobenzonitril

$$\underset{(4)}{CN} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = NC_6H_4 \cdot \underset{(4)}{C_6N_4}.$$

(Ausb. 40 bis 50 %; daneben 20 % Azoxynitril.)

p-Azoxybenzonitril $\underset{(4)}{CN} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N \overset{O}{—} N}C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CN}.$

p-Azoxybenzamid

$$\underset{(4)}{NH_2CO} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N \overset{O}{—} N}C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CONH_2}.$$

(Ausb. 80 bis 85 %.)

p-Azobenzamid

$$\underset{(4)}{NH_2CO} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CONH_2}.$$

(Ausb. 40 %, neben 20 bis 30 % Azoxybenzamid.)
(Saame-Giessen.)

6. ***m*-Nitroanilin und seine Homologen liefern Azokörper, *o*-Nitroanilin und *p*-Nitroanilin sowie ihre Homologen liefern Diamine;** dieselbe Regel gilt für die von den drei Nitranilinen sich ableitenden sekundären und tertiären Amine.

Belege.

1. Aus *m*-Nitroanilin $\underset{(3)}{NH_2} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

m-Diaminoazobenzol $\underset{(3)}{NH_2} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = NC_6H_4 \cdot \underset{(3)}{NH_2}.$

(Ausb. 80 bis 90 %, daneben 5 bis 10 % *m*-Diaminoazoxybenzol $\underset{(3)}{NH_2} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N \overset{O}{—} N}C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{NH_2}$ und Spuren von *m*-Phenylendiamin $C_6H_4[\underset{(1,3)}{NH_2}]_2$.)

m-Diaminohydrazobenzol

$$\underset{(3)}{NH_2} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH-NH}C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{NH_2}.$$

(Ausb. 75 bis 80 %.)

m-Diaminobenzidin H ⬡——⬡ H / NH_2 ⬡ H H ⬡ NH_2 (mit NH_2 oben, H unten).

(Ausb. 60 %.)

(Elbs und Kopp, Z. f. Elch. **5**, 110; Löb, Z. f. Elch. **5**, 459; Jahrb. Elch. **5**, 439.)

2. Aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin H ⬡ NO_2 / H ⬡ H (mit CH_3 oben, NH_2 unten):

p-Diamino-*o*-Azoxytoluol $CH_3 \overset{O}{N-N} CH_3$; H ⬡ ⬡ H / H ⬡ H H ⬡ H (mit NH_2 unten).

(Ausb. 60 %.)

p-Diamino-*o*-Azotoluol

$$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_3 \\ H\bigcirc H \; N=N \; H\bigcirc H \\ H \quad H & H \quad H \\ NH_2 & NH_2 \end{array}$$

(Ausb. 80 bis 90 %.)

p-Diamino-*o*-Hydrazotoluol

$$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_3 \\ H\bigcirc \; NH-NH \; \bigcirc H \\ H \quad H & H \quad H \\ NH_2 & NH_2 \end{array}$$

(Ausb. 40 bis 45 % neben etwas *m*-Toluylen-diamin

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H \bigcirc NH_2 \\ H \quad H \\ NH_2 \end{array}$$

, 80 % vom Azoxykörper aus.)

m-Diamino-*o*-Tolidin

$$\begin{array}{cc} NH_2 & NH_2 \\ NH_2\bigcirc - & \bigcirc NH_2 \\ CH_3 & CH_3 \end{array}$$

(Elbs und Schwarz, Z. f. Elch. **5**, 113; Jahrb. Elch. **5**, 440.)

3. Aus *m*-Nitro-*o*-Toluidin

$$\begin{array}{c} H \\ H \bigcirc NO_2 \\ CH_3 \quad H \\ NH_2 \end{array}:$$

o-Diamino-*p*-Azoxytoluol

$$\begin{array}{cc} H & H \\ H\bigcirc \; N \overset{O}{-} N \; \bigcirc H \\ CH_3 \quad H & H \quad CH_3 \\ NH_2 & NH_2 \end{array}.$$

(Ausbeute gut.)

o-Diamino-*p*-Azotoluol

$$\begin{array}{cc} H & H \\ H\bigcirc \; N=N \; \bigcirc H \\ CH_3 \quad H & H \quad CH_3 \\ NH_2 & NH_2 \end{array}.$$

(Ausbeute gut.)

o-Diamino-*p*-Hydrazotoluol

$$\begin{array}{cc} H & H \\ H\bigcirc \; NH-NH \; \bigcirc H \\ CH_3 \quad H & H \quad CH_3 \\ NH_2 & NH_2 \end{array}.$$

(Ausbeute gut, Bildung von *m*-Toluylendiamin

$$\begin{array}{c} H \\ H \bigcirc NH_2 \\ CH_3 \quad H \\ NH_2 \end{array}$$

ganz gering.)

(Schwarz-Giessen.)

4. Aus *m*-Nitromethylanilin $\underset{(3)}{CH_3NH} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NO_2}$:

m-Azomethylanilin (Di-*m*-Methylaminoazobenzol)

$$\underset{(3)}{CH_3NH} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4N} = NC_6H_4 \cdot \underset{(3)}{NHCH_3}.$$

m-Hydrazomethylanilin (Di-*m*-Methylamino-hydrazobenzol)

$$\underset{(3)}{CH_3NH} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NH} - NHC_6H_4 \cdot \underset{(3)}{NHCH_3}.$$

(Rohde-Giessen.)

5. Aus *m*-Nitrodimethylanilin $\underset{(3)}{(CH_3)_2N} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NO_2}$:

Di-*m*-Dimethylaminoazobenzol

$$\underset{(3)}{(CH_3)_2N} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4N} = NC_6H_4 \cdot \underset{(3)}{N(CH_3)_2}.$$

(Ausbeute gut.)

Di-*m*-Dimethylaminohydrazobenzol

$$\underset{(3)}{(CH_3)_2N} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NH} - NHC_6H_4 \cdot \underset{(3)}{N(CH_3)_2}.$$

(Ausbeute gut.) (Rohde-Giessen.)

6. Aus *m*-Nitrodimethyl-*o*-Toluidin

$$\begin{array}{c} H \\ H \bigcirc NO_2 \\ CH_3 \quad H \\ N(CH_3)_2 \end{array}:$$

o-Tetramethyldiamino-*p*-Azotoluol

$$\begin{array}{cc} H & H \\ H\bigcirc \; N=N \; \bigcirc H \\ CH_3 \quad H & H \quad CH_3 \\ N(CH_3)_2 & N(CH_3)_2 \end{array}.$$

(Ausbeute gut.)

o-Tetramethyldiamino-*p*-Hydrazotoluol

$$\begin{array}{cc} H & H \\ H\bigcirc \; NH-NH \; \bigcirc H \\ CH_3 \quad H & H \quad CH_3 \\ N(CH_3)_2 & N(CH_3)_2 \end{array}.$$

(Rohde-Giessen.)

7. Aus *o*-Nitroanilin $\underset{(2)}{NH_2} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NO_2}$:

o-Phenylendiamin $C_6H_4\underset{(1,2)}{(NH_2)_2}$.

(Ausb. über 80 %.) (Elbs und Rohde-Giessen.)

8. Aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ H \bigcirc NO_2 \\ H \quad H \\ CH_3 \end{array}:$$

o-Toluylendiamin

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ H \bigcirc NH_2 \\ H \quad H \\ CH_3 \end{array}.$$

(Ausb. 75 %.) (Schwarz-Giessen.)

9. Aus *p*-Nitroanilin $\underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4NO_2}$:

p-Phenylendiamin $C_6H_4\underset{(1,4)}{(NH_2)_2}$.

(Ausb. 86 %.) (Elbs und Rohde-Giessen.)

10. Aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin (Benzolring: H, NO_2, H, CH_3, NH_2, H):

p-Toluylendiamin (Benzolring: H, NH_2, H, CH_3, NH_2, H).

(Ausb. 40 bis 50%.) (Schwarz-Giessen.)

11. Aus *p*-Nitrodimethylanilin $(CH_3)_2 \underset{(4)}{N} \cdot C_6H_4 \underset{(1)}{NO_2}$:

p-Aminodimethylanilin $(CH_3)_2 \underset{(4)}{N} \cdot C_6H_4 \underset{(1)}{NH_2}$.

(Rohde-Giessen).

12. Aus *p*-Nitrodiphenylamin $C_6H_5\underset{(4)}{NH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Aminodiphenylamin $C_6H_5\underset{(4)}{NH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.

(Ausbeute sehr gut.) (Rohde-Giessen.)

7. **Acylierte Nitroaniline (Säurenitroamide) und ihre Homologen liefern Azokörper, einerlei welche Stellung die Nitrogruppe zur (acylierten) Amidogruppe einnimmt.** Während der Reduktion muss die Kathodenflüssigkeit annähernd neutral erhalten werden, da sonst die Säureamide, sobald erhebliche Alkalität eintritt, verseift werden.

Belege:

1. Aus *p*-Nitroacetanilid $CH_3 \cdot CO\underset{(4)}{NH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

Diacetyl-*p*-Diaminoazoxybenzol

$$CH_3 \cdot CO\underset{(4)}{NH} \cdot C_6H_4 \underset{(1)}{N} \overset{O}{—} NC_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NHCO} \cdot CH_3.$$

(Ausbeute 30 bis 40%; es entsteht immer reichlich Acetyl-*p*-Phenylendiamin

$CH_3 \cdot CO\underset{(4)}{NH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$

und auch etwas *p*-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$.)

(Sonneborn, Z. f. Elch. **6**, 509.)

2. Aus *p*-Nitroacetyldiphenylamin

$$CH_3 \cdot CO\underset{(4)}{N} < \begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_5 \;(1) \end{matrix}:$$

Diacetyl-*p*-Azodiphenylamin

$$CH_3 \cdot CO\underset{(4)}{N} < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} \underset{(1)}{N = N} \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} > \underset{(4)}{N}CO \cdot CH_3.$$

(Ausbeute befriedigend.) (Elbs-Giessen.)

3. Aus Benzoyl-*p*-Nitrodiphenylamin

$$C_6H_5CO\underset{(4)}{N} < \begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_5 \;(1) \end{matrix}:$$

Dibenzoyl-*p*-Azodiphenylamin

$$C_6H_5 \cdot CO\underset{(4)}{N} < \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} \underset{(1)}{N = N} \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix} > \underset{(4)}{N}CO \cdot C_6H_5.$$

(Ausbeute gut.) (Rohde-Giessen.)

Von Nitrosäureimiden wurden erst zwei gelegentlich untersucht, das α- und das β-Nitrophthalanil, ($C_6H_5N - CO$, Benzolring: CO, NO_2, H, H, H) und ($C_6H_5N < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$, Benzolring: H, NO_2, H, H); beide erwiesen sich so leicht verseifbar, dass sie in einer auch nur ganz schwach alkalischen Kathodenflüssigkeit fast quantitativ in Anilin und die entsprechenden Azosäuren übergingen; hält man die Kathodenflüssigkeit möglichst neutral, eher eine Spur sauer, so erzielt man überwiegend α-, bezw. β-Aminophthalanil.

8. ***o*- und *p*-Nitrophenole liefern Aminophenole.** Ueber *m*-Nitrophenole liegen noch keine ausreichenden Versuche vor.

1. Aus *o*-Nitrophenol $\underset{(2)}{HO} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

o-Aminophenol $\underset{(2)}{HO} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.

(Ausbeute gut.)

(Elbs, J. pr. Ch. **42**, 45; Löb, Z. f. Elch. **2**, 533.)

2. Aus *p*-Nitrophenol $\underset{(4)}{HO} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Aminophenol $\underset{(4)}{HO} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.

(Ausbeute gut.) Elbs-Giessen.)

9. **Nitrophenoläther liefern Azokörper;** gleichgültig, welche Stellung die Nitrogruppe einnimmt.

Belege:

1. Aus *o*-Nitroanisol $\underset{(2)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

o-Azoxyanisol $\underset{(2)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} \overset{O}{—} NC_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OCH_3}$.

o-Azoanisol $\underset{(2)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N = N}C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OCH_3}$.

(Ausb. 85%.)



o-Hydrazoanisol

$$\underset{(2)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH}-NHC_6H\cdot \underset{(2)}{OCH_3}.$$

(Ausbeute über 70 %, neben etwas *o*-Anisidin $\underset{(2)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.)

(Haeussermann, Chem.-Ztg. **17**, 209; Elbs und Rohde-Giessen.)

2. Aus *o*-Nitrophenetol $\underset{(2)}{C_2H_5O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

o-Azophenetol $\underset{(2)}{C_2H_5O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N}=NC_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OC_2H_5}$. (Ausb. 90 %.)

o-Hydrazophenetol

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4NH-NHC_6H_4 \cdot OC_2H_5.$$

(Ausbeute 80 %, daneben etwas *o*-Phenetidin $\underset{(2)}{C_2H_5O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.)

(Elbs und Rohde-Giessen.)

3. Aus *p*-Nitroanisol $\underset{(4)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Azoxyanisol $CH_3O \cdot C_6H_4N\overset{O}{-}NC_6H_4 \cdot OCH_3$.

(Ausbeute 95 %, Spuren von *p*-Anisidin $\underset{(4)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.)

p-Azoanisol $\underset{(4)}{CH_3O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N}=NC_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OCH_3}$.

(Elbs, Gaumer-Giessen.)

4. Aus *p*-Nitrophenetol $\underset{(4)}{C_2H_5O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NO_2}$:

p-Azoxyphenetol

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4N\overset{O}{-}NC_6H_4 \cdot OC_2H_5.$$

(Ausbeute 94 %, daneben etwas *p*-Phenetidin $\underset{(4)}{C_2H_5O} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{NH_2}$.)

(Gaumer-Giessen.)

5. Aus *α*-Nitro-*β*-Naphthyläthyläther

H
H H
H NO_2 :
H OC_2H_5
H

α-Azoxy-*β*-Naphthyläthyläther

H H
H H H H
H O H
N N
H OC_2H_5 C_2H_5O H
H H

(Ausbeute mässig; daneben reichlich *α*-Amino-*β*-Naphthyläthyläther

H
H H
H NH_2 .)
H OC_2H_5
H

(Rohde-Giessen.)

Die vorliegende Zusammenstellung zeigt, dass wir uns über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung ein in den wesentlichen Zügen ausreichendes Bild machen können. Ganz und gar nicht trifft dies zu für die aromatischen Dinitrokörper, deren Verhalten durchaus anders ist und Gegenstand einer späteren Mitteilung sein soll.

Giessen, im Juli 1900.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 2. Juli 1900:

Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein, Verfahren der elektromagnetischen Aufbereitung zur gleichzeitigen Trennung mehrerer Stoffe von verschiedener magnetischer Erregbarkeit. M. 17778 vom 1. 2. 00. — Kl. 1 b.

C. F. Boehringer & Söhne, Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. B. 24697 vom 4. 5. 99. — Kl. 12 n.

C. Merck, Verfahren zur Darstellung von ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. M. 17727 vom 18. 1. 00. — Kl. 12 p.

Am 5. Juli 1900:

Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke, A.-G., vorm. W. A. Boese & Co., Sammlerelektrode. A. 6985 vom 6. 3. 00. — Kl. 21 b.

Pfanhauser jun., Zinkbad, welches die elektrolytische Verzinkung profilierter Gegenstände unter Zuhilfenahme plattenförmiger Anoden ermöglicht. P. 11539 vom 2. 5. 00. — Kl. 48 a.

Am 9. Juli 1900:

Palm, Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften. P. 11502 vom 17. 4. 00. — Kl. 89 c.

Verley, Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch verkupfertes Zinkpulver. V. 3444 vom 5. 1. 99. — Kl. 89c.

Patenterteilungen.

Erteilt am 2. Juli 1900:

Müller, Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode. Nr. 113603 vom 21. 10. 98. — Kl. 12l.

Collins, Heber zum Abziehen von flüssigem Metall aus Schmelzöfen. Nr. 113574 vom 17. 5. 99. — Kl. 40a.

Rieder, Verfahren der elektrochemischen Metallfärbung. Nr. 113453 vom 3. 10. 99. — Kl. 48a.

Bronzefarbenwerke, A.-G., vorm. Karl Schlenk, Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpulver. Nr. 113496 vom 31. 5. 99. — Kl. 49i.

Am 9. Juli 1900:

J. Klaudy und A. Efrém, Verfahren zur Herstellung einer Kontaktmasse. Nr. 113705 vom 28. 7. 00. — Kl. 12g.

J. Leede, Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid. Nr. 113674 vom 5. 1. 98. — Kl. 12i.

Th. Wilton, Verfahren zum Reinigen von Alkalicyaniden. Nr. 113675 vom 11. 3. 99. — Kl. 12k.

Th. Bengough, Sammlerelektrode. Nr. 113725 vom 22. 7. 99. — Kl. 21b.

E. W. Jungner, Verfahren zur Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. Nr. 113726 vom 26. 8. 99. — Kl. 21b.

Gülcher, Verfahren zur Herstellung der Bleiumrahmung bei aus einzelnen Bleistreifen bestehenden Elektroden durch Umgiessen von flüssigem Blei. Nr. 113727 vom 30. 11. 99. — Kl. 21b.

Schroeder & Stadelmann, Verfahren zur Herstellung von Eisenoxyd und anderen Metalloxyden. Nr. 113706 vom 9. 6. 99. — Kl. 22f.

Diether und Merz, Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur etc. bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze durch Aufschliessen mittels Alkalisulfid und Schwefel. Nr. 113711 vom 10. 12. 98. — Kl. 40a.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 4. Juli 1900 (21. 7. 00):

Rathenau, Calciumcarbid. Nr. 6038 von 1900.

Haas, Elektrolysierapparat. Nr. 9331 von 1900.

Am 11. Juli 1900 (28. 7. 00):

Darlay, Herstellung von Ueberzügen von Nickel, Zinn, Zink, Gold und ähnlichen Metallen auf kleinen Gegenständen. Nr. 15383 von 1899.

Grossmann, Cyanide und Ferrocyanide. Nr. 24011 von 1899.

Reynolds, Ofen für metallurgische Zwecke. Nr. 9562 von 1900.

Mechernicher Bergwerks-Aktien-Verein. Magnetischer Erzscheider. Nr. 9968 von 1900.

Am 18. Juli 1900 (4. 8. 00):

Swinburne und Ashcroft, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 14278 von 1899.

Hills und Matthews, Akkumulator. Nr. 14501 von 1899.

Duff und United Alcali Co., Mehrkörper-Verdampf-Apparat für Salzlaugen. Nr. 17691 von 1899.

Mies, Metallüberzüge. Nr. 18518 von 1899.

Schlomann und de Castro, Elektrolytische Behandlung von Seilen, Schläuchen, Kork, Asbest und Textilprodukten. Nr. 2703 von 1900.

Am 25. Juli 1900 (11. 8. 00):

Weymersch, Akkumulator. Nr. 15197 von 1899.

Neumann, Herstellung von Elekroden und anderen Gegenständen durch elektrolytische Fällung von schwammigem Metalle. Nr. 15207 von 1899.

Reuterdahl, Akkumulatoren. Nr. 11006 von 1900.

Am 1. August 1900 (18. 8. 00):

Schanschieff, Akkumulatoren. Nr. 13274 von 1899.

Scheid, Herstellung von krystallisiertem Silicium. Nr. 18659 von 1899.

Stendebach und Reitz, Wirksame Masse für Akkumulatorelektroden. Nr. 19112 von 1899.

Leitner, Isolierkörper für Akkumulatorelektroden. Nr. 21562 von 1899.

Rossi, Mc Naughton und Edmonds, Legierungen von Eisen und Titan. Nr. 8066 von 1900.

Hewitt und Lindstrom, Elemente für Automobilen und ihre Verbindung mit Elektromotoren. Nr. 9873 von 1900.

Am 9. August 1900 (25. 8. 00):

Grauer, Apparat für elektrochemische und elektrothermische Schmelzprozesse, besonders zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 16824 von 1899.

Mies, Metallüberzüge auf Aluminium. Nr. 17860 von 1899.

Petersson, Verarbeitung sulfidischer Erze, welche Arsen, Antimon und Tellur enthalten. Nr. 19466 von 1899.

Courtney, Magnetischer Scheider. Nr. 19856 von 1899.

Kerr, Ofen für metallurgische Zwecke. Nr. 12006 von 1900.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 3. Juli 1900:

Carpenter, Legierung. Nr. 652833.

Hargreaves, Reinigung und Anreicherung von Salzsole für elektrolytische Zellen. Nr. 652846.

Postlethwaite, Goldgewinnung. Nr. 652900.

Jenkins, Schmelzapparat. Nr. 653007.

Kerr, Ofen für metallurgische Zwecke. Nr. 652968.

Johnson und Sulman, Extraktion von Metallen aus Erzen und Aufbereitungsschlämmen. Nr. 652849.

Entz, Alkaligewinnung. Nr. 652761.

Elworthy, Ozon-Apparat. Nr. 653978.

Am 10. Juli 1900:

Turner, Elektrolytischer Apparat. Nr. 653538.

Gates, Elektrostatische Scheidung. Nr. 653343.

Gates, Magnetische Scheidung. Nr. 653346.

Argall, Erzröstofen. Nr. 653202.

Elmore, Scheidung der Metalle von Gangarten der Erze. Nr. 653340.

Riley und Kershaw, Apparat zur Gewinnung und Speicherung von Sauerstoff. Nr. 653261.

Tatro und Delius, Edelmetalle. Nr. 653325.

Post, Element. Nr. 653590.

Morgan, Flammofen. Nr. 653479.

Am 17. Juli 1900:

Heidel, Akkumulatorelektrode. Nr. 654113.

Moritz, Elektrode für elektrolytische Apparate. Nr. 653933.



Brewer, Elektrogalvanische (!) Batterie. Nr. 653763 und Nr. 653764.

Heil, Element. Nr. 653770.

Reuterdahl, Akkumulator. Nr. 653883.

Am 24. Juli 1900:

Mactear, Cyanide. Nr. 654406.

Leleux, Elektrischer Ofen. Nr. 654463.

Morison, Erhitzer. Nr. 654320.

Caldecott, Gold aus Cyanidlösungen. Nr. 654437.

Leece, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 654315.

Coleman, Akkumulator. Nr. 654519 und Nr. 654520.

Tommasi, Akkumulator. Nr. 654557.

Am 31. Juli 1900:

Plecher, Elektrolytischer Apparat. Nr. 655111.

Rigg, Zinkoxyd und Zinkcarbonat. Nr. 654804.

Am 7. August 1900:

O'Keenan, Element. Nr. 655368.

Hargreaves, Elektrolytische Apparate. Nr. 655343 und Nr. 655344.

Courtney und Butterworth, Magnetischer Scheider. Nr. 655433.

Am 14. August 1900:

Conrad, Akkumulator. Nr. 656095.

Middleby, Akkumulatorzelle. Nr. 655883.

Horry, Calciumcarbid. Nr. 656156.

Horry, Elektrischer Ofen. Nr. 655780.

Horry, Kontrolliervorrichtung für elektrische Oefen. Nr. 655779.

Burke, Kohleelektroden aus Anthracit. Nr. 655920.

Kellner, Elektrolysierapparat. Nr. 655783.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Aachen. Prof. Borchers und Doz. Rasch wurden als Preisrichter in die Jury der Pariser Weltausstellung berufen, ersterer für Elektrochemie, letzterer für Dynamomaschinen.

Berlin. Geh. Rat W. Wehrenpfennig, Referent für das technische Hochschulwesen am Kultusministerium, ist im Alter von 71 Jahren gestorben. Prof. Privatdoz. Raps (Physik) ist zum o. Prof. und Direktor des neu zu bauenden elektrotechn. Instituts in Dresden ernannt.

Freiburg. Privatdoz. Autenrieth (Chem.) ist zum a. o. Prof. ernannt.

Göttingen. Zur Benekeschen Preisstiftung ist folgende Preisfrage gestellt: „Es wird auf experimentaler Grundlage eine kritische Untersuchung solcher komplexer chemischer Verbindungen gewünscht, welche sich durch die gewöhnlich angenommenen Wertigkeitsbeziehungen nicht oder nur gezwungen erklären lassen. Die Untersuchung hat namentlich Rücksicht darauf zu nehmen, wie weit bei der Bildung solcher Verbindungen das Auftreten von Molekularadditionen eine Rolle spielt, und ob es möglich ist, von den komplexen Verbindungen eine abgerundete Systematik zu schaffen." Bewerbungsschriften, die unbeschränktes Eigentum der Verf. bleiben, sind in einer der modernen Sprachen bis zum 31. August 1902 der philosophischen Fakultät einzureichen. 1. Preis 3400 Mk., 2. Preis 680 Mk.

Greifswald. a. o. Prof. A. Auwers, Heidelberg (Chem.), ist als o. Prof. und Nachfolger des in den Ruhestand tretenden Dir. des chem. Inst., Prof. Limpricht, berufen.

Halle. Dr. Vorländer (Chem.) ist zum Tit. Prof. ernannt.

Hannover. Prof. Keck (Mech.) starb im Alter von 59 Jahren.

Jena. O. Rabe habilitierte sich für Chemie.

München. Techn. Hochschule. Hon.-Prof. K. v. Linde (Thermodyn.) ist zum o. Prof. ernannt, Privatdoz. K. Heinke zum o. Prof. auf den neu errichteten Lehrstuhl für Elektrotechnik, G. Rohde habilitierte sich für allgem. Chemie.

Tübingen. Prof. Overbeck (Phys.) trat in den Ruhestand.

Brünn. K. Frenzel habilitierte sich für Elektrochemie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 11. Oktober einschliesslich) zu erheben.

Nr. 715. Leleux, Henri, Administrateur Délégué de la Compagnie Electro-Métallurgique des Procédés Gin & Leleux; durch Haber.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 773. Prelinger, Dr. Otto, Chemiker der Firma Siemens & Halske, Wien III/2, Erdbergerlände 2.

Adressenänderungen.

Nr. 154. Jordis, jetzt: Erlangen, Marquardstr. 10.

„ 725. Taussig, jetzt: Jaice (Bosnien), dipl. Chemiker, Syndikat Dr. Kellner.

„ 618. Balachowsky, jetzt: Paris, Boulevard Raspail 206.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 14. 4. Oktober 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung.)

Eine Besprechung der rein dynamischen Methoden und Vorrichtungen der Stromerzeugung muss den dazu berufeneren Elektrotechnikern und ihren Fachzeitschriften überlassen bleiben, da die Entwicklung dieses Gebietes naturgemäss in den Händen des Maschineningenieurs liegt. In dem Abschnitte über die Wasserkräfte sind überdies schon einige Beispiele der Art und Weise der Transformation grosser mechanischer Energiemengen in elektrische Energie und ihre für die Uebertragung auf weite Entfernungen, für chemische Zwecke, für Beleuchtung und mechanische Hilfsarbeiten geeigneten Stromverhältnisse herangezogen worden; es bleiben mir daher nur noch

die chemischen Methoden der Beschaffung elektrischer Energie

zu besprechen übrig, und auch über dieses Gebiet kann ich meinen Bericht kurz fassen, da vom rein elektrochemischen Standpunkte wirklich Neues auf der Ausstellung nicht geboten war.

Unter den galvanischen Elementen sind in erster Linie die neueren Ausführungsformen von Zink-Kupfer- und Zink-Blei-Elementen, System Jeanty der Compagnie Electro-Chimique, 25 Rue Taitbout, Paris, erwähnenswert. Die als Lösungspole dienenden (nicht amalgamierten) Zinkplatten sind zwischen langen, mit Kupferblech ausgekleideten Trögen angeordnet. Die Kupferblech-Auskleidung der letzteren bilden die Anoden. Die Tröge selbst sind wie die Zinken einer Gabel an einen mit Kupfervitriol gefüllten Behälter angesetzt, mit welchem sie durch kleine Röhren in Verbindung stehen. Zur Aufnahme dieses aus fünf Zink- und sechs Kupferpolen bestehenden Elektrodensystemes nebst zugehörigem Vitriolbehälter dient ein hölzerner, mit wasserdichter, isolierender Auskleidung versehener Kasten, welcher zur Inbetriebsetzung des Elementes bis über die Elektroden mit Wasser gefüllt wird. Die sehr sauber ausgeführten Elemente waren zu Batterieen in Schränken angeordnet. Ohne Zweifel verdienen diese Batterieen alle Beachtung, besonders dort, wo für kleine Beleuchtungsanlagen und andere elektrische Haus- und Laboratoriumseinrichtungen die Aufstellung und der Betrieb von Motoren und Dynamos auf Schwierigkeiten stossen würde. Bei den von ihr in Paris ausgeführten Anlagen übernimmt die Gesellschaft die volle Instandhaltung der Batterieen gegen Ueberlassung des ausgefällten Kupfers und Bezahlung des erforderlichen Kupfervitriols.

In einem anderen Elemente derselben Gesellschaft soll das als Abfallprodukt käufliche Bleisulfat dadurch nutzbar gemacht werden, dass es, mit einem von den Ausstellern nicht genannten Bindemittel um Kupferdrähte zu cylindrischen Stäben gepresst, als Elektrode und Elektrolyt an Stelle der Kupferelektroden und des Kupfervitriols des oben beschriebenen Elementes verbraucht wird.

Die Akkumulatorentechnik war mit allen der besseren Blei-Akkumulatorensysteme durch die hervorragendsten Firmen der verschiedenen Länder, naturgemäss aber auch durch minderwertiges Material vertreten. Im heutigen Blei-Akkumulator werden die Neuerungen wohl kaum mehr mit Hilfe der Elektrochemie geschaffen; sie bestehen meist in Verbesserungen des mechanischen Elektrodenaufbaues und in der Konstruktion von Maschinen zur Erzielung dieser Vorteile. Anforderungen verschiedenster Art, schnelles Laden in dem einen Falle, schnelle Entladung in dem anderen Falle, Verwendung für stationäre Anlagen, Verwendung für Fahrzeuge und dgl. mehr, in allen Fällen aber möglichst hohe Kapazität, haben die Modifikationen der Elektroden und die Methoden ihrer Herstellung zu einer überraschenden Mannigfaltigkeit entwickelt; sie haben aber gleichzeitig diese Technik aus dem Arbeitsfelde des Elektrochemikers in dasjenige des

Elektrotechnikers und Maschinenkonstrukteurs verpflanzt, dem ich auch die eingehendere Berichterstattung über diese Apparate überlassen muss. — Nur über einen wissenschaftlich interessanten, ohne Blei arbeitenden Akkumulator mögen noch einige Worte gestattet sein; ich meine den Gasakkumulator von Commelin und Viau. In einer Cadmiumsulfatlösung befinden sich als Elektroden Cadmium und Kohle. Während des Ladens scheidet sich Cadmium an der Kathode, Sauerstoff an der Anode aus. Letzteren fangen die Erfinder in einem Sammelbehälter bis zur Entstehung eines Ueberdruckes von einer Atmosphäre auf, um ihn während des Entladens von hier aus in das aus porösen Kohleröhren bestehende Anodensystem abzugeben, während welcher Zeit natürlich von dem Kadmiumpole eine entsprechende Menge Metall in Lösung geht. Die richtige Porosität der Kohleröhren muss hierbei natürlich eine sehr wichtige Rolle spielen. Bei Beurteilung der Kapazität des Akkumulators, welche zu 33 Ampèrestunden pro Kilogramm Elektrodengewicht angegeben wird, ist zu beachten, dass hierbei das Gewicht des Sauerstoffbehälters nicht berücksichtigt ist. Vorläufig kann von einer Aussicht auf Konkurrenzfähigkeit dieses Akkumulators mit dem Blei-Akkumulator noch nicht die Rede sein.

Anorganisch-elektrochemische Technik.

Metalloïde.

Fluor.

Ueber dieses Element hat uns bekanntlich Moissan bisher die wertvollsten und zuverlässigsten Aufschlüsse gegeben. Seine Methode der elektrolytischen Fluorgewinnung, seine Apparate sind jedem Chemiker bekannt, und kein Chemiker, der die Ausstellung besucht hat, wird es versäumt haben, den Original-Konstruktionen der im Annex Elektrochemie (Marsfeld) ausgestellten, für unsere Kenntnis des Fluors so bedeutsamen Apparate besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Auch sein Werk über Fluor, in welchem er seine interessanten Arbeiten über diesen Körper zusammengestellt hat, bedarf ja keiner besonderen Empfehlung, um der allgemeinsten Anerkennung gewiss zu sein. Nachdem aber Moissan's „Fluor“ durch den Buchhandel nun überall leicht zugänglich geworden ist, darf ich wohl davon abstehen, an dieser Stelle nochmals auf Einzelheiten der Arbeit einzugehen. Der wesentliche Vorzug der letzten Apparatkonstruktion Moissan's besteht bekanntlich darin, dass das teure Platin des Elektrolysiergefässes durch Kupfer ersetzt worden ist, nachdem Moissan erkannt hatte, dass letzteres Metall durch Bildung eines Ueberzuges von Kupferfluorid vollständig gegen eine weitere Einwirkung des Fluors geschützt werde. Auf diesen Wahrnehmungen fussend, haben nun C. Poulenc und M. Meslans einen für industriellen Betrieb verwendbaren Apparat konstruiert, in welchem hauptsächlich die folgenden für gutes Funktionieren wichtigen Forderungen mit grossem Geschick erfüllt worden sind:

1. Vermeidung der Fluorid-Isolationen des Moissan'schen Apparates, sowie jeder Löt- oder anderen Verbindungsstelle in der Anodenzellenwand.

2. Schaffung eines den Anoden- und Kathodenraum trennenden, den Widerstand nicht zu sehr erhöhenden, elektrolytisch unwirksamen Diaphragmas, durch welches eine vollkommene Trennung von Fluor und Wasserstoff gewährleistet wird.

3. Schaffung der Möglichkeit, die wirksame Elektrodenfläche nach Bedarf zu vergrössern, dabei aber die Entfernung zwischen den entgegengesetzten Polen so klein wie möglich zu halten, um den Widerstand der zu elektrolysierenden Schicht, und somit auch schädliche Erwärmung, kurz den Energieverbrauch auf sein praktisches Minimum zu beschränken.

Die Firma Poulenc frères (92 Rue Vieille-du-Temple, Paris) hatte mehrere diesen Forderungen in hohem Maasse Genüge leistende Apparate ausgestellt, über welche ich auf Grund nachstehender Abbildungen und sonstiger mir von den Ausstellern freundlichst zur Verfügung gestellter Unterlagen folgendes mitteilen kann:

Als Diaphragma dient ein Kupferkasten mit seitlichen, in der Höhe der Elektroden angebrachten Oeffnungen und einem kupfernen Fluorableitungsrohre. Dieser Kasten taucht in die zu elektrolysierende Fluorwasserstoffsäure so weit ein, dass die seitlichen Oeffnungen hinreichend tief unter dem Flüssigkeitsspiegel liegen.



Der ebenfalls aus Kupfer bestehende Säurebehälter bildet die Kathode. Während nun der durch den Deckel des Flüssigkeitsbehälters eingeführte Kupferblechkasten von dem Deckel und somit von dem Behälter selbst isoliert ist, ist in Kontakt mit dem Kasten in die Mitte desselben die eigentliche, aus einem Platinkörper bestehende Anode eingesetzt. Sobald man nun die Elektrolyse einleitet, bedeckt sich der gelochte Kupferblechkasten als der Kathode am nächsten liegende Anode mit Kupferfluorid, welches unlöslich in starker Flusssäure und in der Kälte nicht leitend ist; es wird dann sehr bald nur noch an der mittleren Platinanode Fluor entwickelt werden. Das so geschaffene, seinen Zweck vorzüglich erfüllende Diaphragma bleibt mit der positiven Leitung stets in Kontakt, damit sich bei etwaiger Verletzung der Fluoriddecke eine sofortige Neubildung derselben vollziehen kann.

Die Fig. 60 stellt einen kleinen, für Versuchszwecke bestimmten Apparat dar. Er fasst etwa 150 ccm Elektrolyt. Von den Buchstaben bezeichnen: *B* ein Kupfergefäss, dessen Innenwandfläche *C* die wirksame Kathodenfläche bildet; *M* einen kupfernen Deckel, von *B* durch Kautschukringe *L* isoliert und auf *B* durch Schrauben *b* befestigt; *A* ein Kupferrohr, mit Lochungen *d* versehen; *T* ein oben in den Behälter *N* sich öffnendes Kupferrohr, unten mit Platinmantel *p* versehen; *g* Kupferplatte, mit kupferner Schraube *v* an *T* befestigt und *A* überragend; *H* und *R* Kupferrohrschlangen, *H* zum Abführen des Wasserstoffes, *R* zum Abführen des Fluors, — beide in den Kühlkasten *N* gelegt, um mitgerissene Flusssäuredämpfe zu verdichten; von *N* aus wird auch das Rohr *T* und die Anode *p* gekühlt; *S* ein Kühlgefäss für die ganze Elektrolysierzelle.

Die Fig. 61 und 62 stellen Schnitte durch einen für industrielle Zwecke bestimmten Apparat dar, in welchem an Stelle des kleinen, cylindrischen Diaphragmas langgestreckte prismatische Kupferkästen *A* getreten sind, auf welche sich mehrere zum Ableiten des Fluors und zum Aufhängen der Kästen dienende Rohrstutzen *R* aufsetzen. Letztere sind isoliert

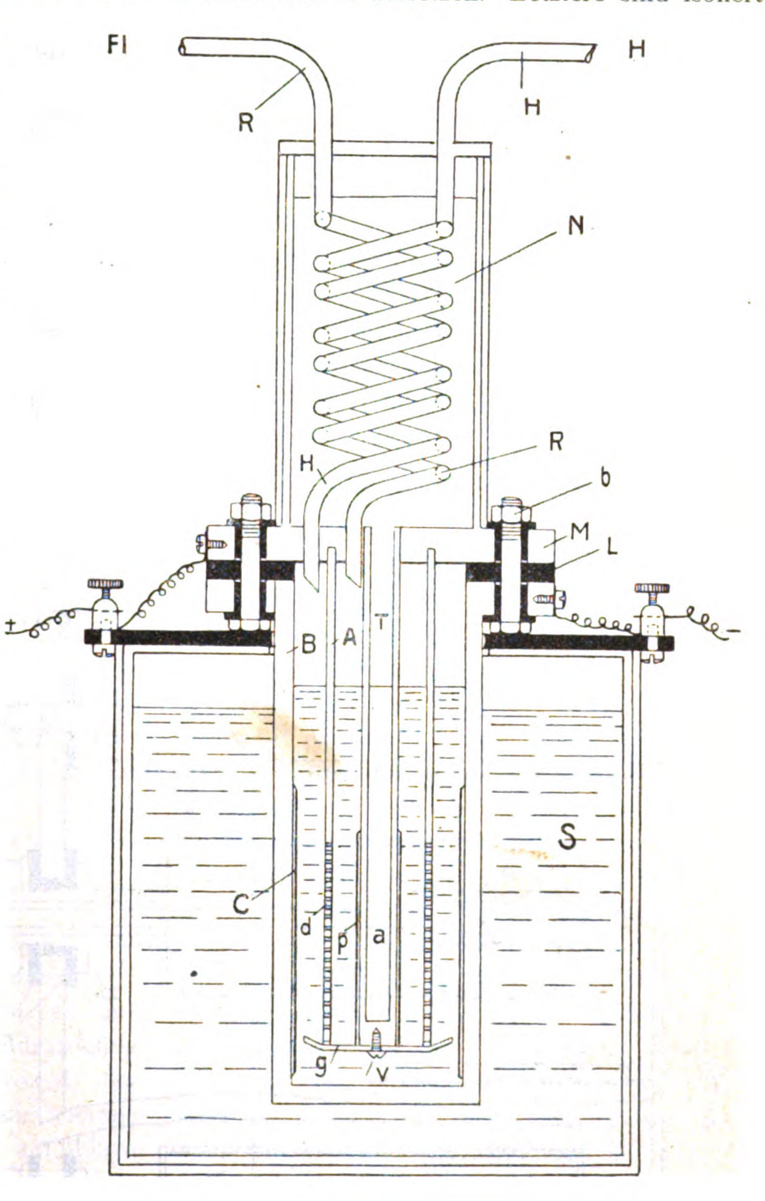


Fig. 60.

durch die Deckel *M* eingeführt, gegen welche sie durch die Schrauben *P* fest angezogen werden. Natürlich hat sich auch die Form der Anoden entsprechend geändert; dieselben bestehen nun aus Platinblechen *p*, welche mittels kupferner Schrauben auf dem kupfernen Kühlkasten *a* befestigt sind. Kupferrohne *T* sorgen für die

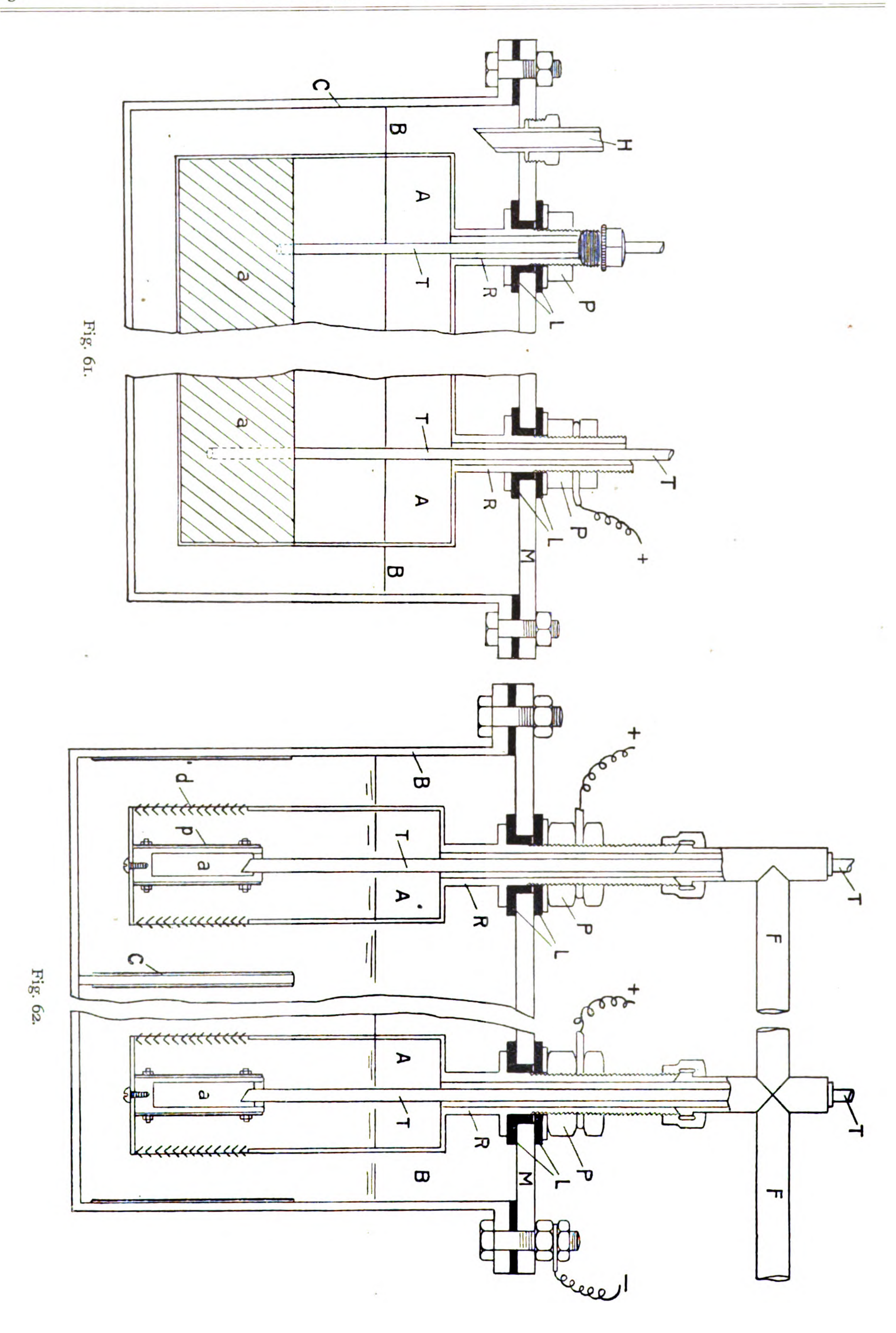


Fig. 61.

Fig. 62.

Cirkulation des Kühlmittels. Wie bei dem Versuchsapparate, ist auch hier die Bodenplatte des Diaphragmas an den entsprechend verstärkten Boden des Kühlers angeschraubt. Der Flüssigkeitsbehälter B besteht ebenfalls aus Kupfer. Von seinem Boden aus sind bei Apparaten mit mehreren Anodenzellen Zwischenwände C vorgesehen, welche natürlich gleich den übrigen Gefässwänden mit als Kathoden fungieren. Die mehrzelligen Apparate sind an den Fluorabführungsrohren R mit Kuppelungen versehen, durch welche alle diese Rohre an eine gemeinsame Leitung F angeschlossen werden können.

Die überaus sinnreiche Idee der Herstellung und Erhaltung eines Diaphragmas bei der Fluorwasserstoff-Elektrolyse auf Grund der Moissanschen Entdeckung, sowie die ganze Apparatkonstruktion verdienen alle Anerkennung, und es ist gewiss nicht zu viel gesagt, wenn wir in den Ergebnissen der Arbeiten von Moissan, Meslans und Poulenc die zweifellos brauchbare Grundlage für die Entwicklung einer Fluor-Industrie zu erblicken glauben.

Brom.

Brom wird nach den seit einigen Jahren bekannten Patenten auf einigen zum Verkaufssyndikat der Kaliwerke Stassfurt gehörenden Werken aus Endlaugen der Chlorkaliumfabrikation elektrolytisch hergestellt. Auf das Verfahren selbst brauchen wir wohl nicht mehr einzugehen.

Sauerstoff. — Ozon.

Vor 20 Jahren in der chemischen Fabrik von E. de Haen-Hannover mit Versuchen zur fabrikmässigen Darstellung und industriellen Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd beschäftigt, stellte der Berichterstatter die überaus energische Einwirkung dieses Stoffes auf Mikroorganismen fest. Leider aber konnte der Herstellungspreis desselben nicht so weit reduziert werden, um diesem an sich gewiss idealen Sterilisationsmittel, dessen Zersetzungsprodukte, Sauerstoff und Wasser, selbst dem Trinkwasser nicht gefährlich werden konnten, als solchem ein Absatzgebiet zu verschaffen. Auch war es nicht der Preis allein, welcher dem in anderen Zweigen der Technik schnell Verwendung findenden Sauerstoffüberträger das Gebiet der Nahrungs- und Genussmittel-Sterilisation verschloss. Je verdünnter die Lösung, desto haltbarer ist das darin befindliche Superoxyd, und da man für die Sterilisation einen, wenn auch geringen Ueberschuss von Wassersuperoxyd anwenden musste, so wäre es nötig gewesen, diesen aus Trinkwasser z. B. wieder zu entfernen. Speziell auf diesen Punkt möchte ich diejenigen hinweisen, welche sich mit der Beurteilung von Ozon-Sterilisierungsanlagen zu beschäftigen haben; denn Ozon, in Wasser gelöst, kann zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Veranlassung geben, und eine, wenn auch noch so verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wird auf die Dauer auch dem besten Magen nicht zuträglich sein. Sollte sich diese Befürchtung als unbegründet erweisen, so wäre es ja mit der grössten Freude zu begrüssen, wenn, wie dies nach der Ausstellung von Marmier und Abraham den Anschein hat, mit dem Ozon gelingen würde, was mit dem Wasserstoffsuperoxyde vergeblich erstrebt wurde, die Sterilisation des Trinkwassers, besonders für grosse Städte.

Marmier und Abrahams Apparat ist schematisch in Fig. 63 dargestellt. Zwei Gusseisenkästen D_1 und D_2 sind durch zwei Glasplatten P und den zwischen letzteren frei gebliebenen Raum voneinander getrennt, parallel zu einander in einem hermetisch geschlossenen Gehäuse aufgehängt. Ein Rohr a führt die Luft zu, welche nach Durchgang durch den Zwischenraum zwischen den Glasplatten durch das Rohr o wieder austritt. Die Hohlräume in den Elektroden D_1 und D_2 dienen zum Kühlen der letzteren. Die hier ozonisierte Luft, welche vor ihrem Eintritt in den Apparat sorgfältig getrocknet ist, wird nun in einen Rieselturm geschickt, in welchem sie von unten aufsteigend dem von oben abwärts rieselnden Wasser entgegenströmt. Leider ist aus mehreren von den Ausstellern ausgegebenen Druckschriften über die wesentlichsten Punkte der ganzen Apparatur und Arbeitsweise wenig zu ersehen. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Apparate wären Mitteilungen über die Isolation der Kühlwasserströme der Elektroden, über die Einrichtung der Apparate zum wirksamen Trocknen der Luft und zur wirksamen Ozonisierung des Wassers, sowie über die Kosten einer Anlage, über den Kraft-

verbrauch und die Gesamtbetriebskosten nützlicher gewesen, wie die Aufzählung der bei den Versuchen getöteten Bazillen und die Wiedergabe der zahllosen bakteriologischen Analysen, sowie der photographischen Aufnahmen von Aussenansichten der Gebäude und Apparate der Versuchsanlagen. — Ich darf wohl unter Uebergehung aller dieser Publikationen mit den von den Verfassern gezogenen Schlussfolgerungen eines Gutachtens der Herren Dr. Staes-Brame-Lille,

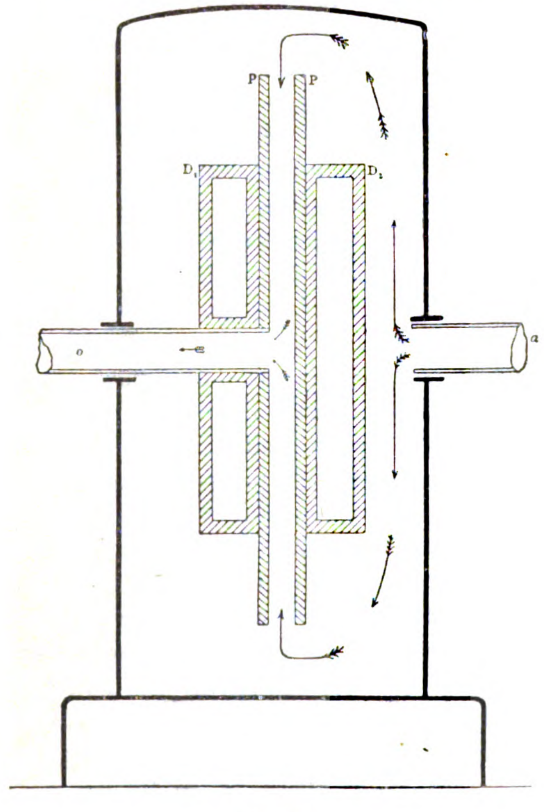


Fig. 63.

Dr. Roux, Subdirektor des Institutes Pasteur, Paris, Professor Buisine-Lille, Professor Dr. Calmette, Direktor des Institutes Pasteur, Lille, und Chemiker Bouriez vom 12. Februar 1899 schliessen:

1. Das Verfahren der Sterilisation von Trinkwasser durch Ozon unter Verwendung der Ozonisier- und Sterilisierapparate der Herren Marmier und Abraham ist unstreitbar wirksam und in seiner Wirksamkeit allen bekannten, für grosse Wassermengen verwendbaren Verfahren überlegen.

2. Die einfache Anordnung dieser Apparate, hre Widerstandsfähigkeit, die Gleichmässigkeit der durchgesetzten Mengen und die Regelmässigkeit ihrer Wirkungen bieten alle Garantieen, welche man von wirklich industriellen Apparaten fordern kann.

3. Alle pathogenen oder saprophyten Mikroben, welche sich in den von den Gutachtern untersuchten Wassern finden, wurden während des Durchganges des Wassers durch die Sterilisier-Kolonne vollständig zerstört; nur einzelne Keime von Bacillus Subtilis widerstanden. Es wurde ein Keim dieser Art auf eine Menge von 15 ccm Wasser hergestellt, welches mit Ozon einer Konzentration von 6 mg per 1000 ccm Luft behandelt worden war. Bei einer Konzentration von 9 mg Ozon per 1000 ccm Luft war in je 25 ccm Wasser nur ein Bacillus Subtilis nachzuweisen. — (Wie viel Kubikmeter Ozon obiger Konzentrationen per Kubikmeter Wasser verbraucht worden sind, um diese Resultate zu erreichen, geben die Gutachter nicht an. — B.) — Es verdient bemerkt zu werden, dass der Bacillus Subtilis (Heu-Bacillus) Menschen und Tieren ganz ungefährlich ist und dass seine Keime den meisten Sterilisierungsmitteln Widerstand leisten, so z. B. der Erhitzung mittels Dampf auf 110^0 unter entsprechendem Druck. Seine vollständige Vertilgung aus Trinkwassern braucht daher gar nicht gefordert zu werden, und halten es die Gutachter für die durch Sterilisation des Wassers mit 5 bis 6 mg Ozon per 1000 ccm Luft erreichte Sterilisation für durchaus befriedigend.

4. Die Ozonisation des Wassers führt demselben keinerlei fremde Elemente zu, welche auf die Gesundheit der Konsumenten von nachteiligem Einfluss sein könnten. Im Gegenteil, infolge der Nichterhöhung des Nitratgehaltes und der beträchtlichen Verminderung des Gehaltes an organischen Substanzen sind die mit Ozon behandelten Wasser weniger empfänglich für nachträgliche Verschlechterungseinflüsse, also besser haltbar. Endlich, da Ozon nichts anderes ist, als ein besonderer Molekularzustand des Sauerstoffes, so bringt die Anwendung dieses Stoffes den Vorteil einer gründlichen Durchlüftung des Wassers mit sich, wodurch letzteres bekömmlicher und angenehmer zum Trinken wird, ohne dass ihm irgend einer seiner mineralischen Bestandteile genommen wird.

5. Speziell die Stadt Lille betreffend, raten die Gutachter der Stadtverwaltung die Annahme

des Verfahrens von Marmier und Abraham, da dasselbe die Sicherheit vollständiger und dauernder Sterilisation des von der Liller Gemeinde verbrauchten Wassers bietet. Sie halten es sogar für vorteilhaft, wenn die Stadt Lille neben dem verfügbaren Quellwasser weitere Wassermengen aus benachbarten Flüssen und Kanälen entnehmen und nach Filtration durch ein Sandbett der Ozonisierung unterziehen würde.

Mag dieses aus dem Gutachten genügen. Die einzige Andeutung über die Kosten des Verfahrens giebt Gosselin in einem Vortrage vor der Société des Ingénieurs Civils de France, indem er sagt, sie seien geringer als die der Herführung guten Wassers auf sehr weite Entfernungen.

Ausser der Versuchsanlage bei Lille ist noch eine kleine Anlage auf den Bergwerken von Boléo, Mexiko, in Betrieb. Die Ausführung von Anlagen dieses Systems übernimmt die Société Industrielle de l'Ozone, 11 Rue de Rome, Paris.

Trotz der für ein abschliessendes Urteil bis jetzt unzureichenden Unterlagen wird diese Frage für viele Städte einer Prüfung wert sein.

Phosphor.

Die Fabrikation des Phosphors wird, vielleicht nur einzelne Fabriken ausgenommen, jetzt vorwiegend unter Zuhilfenahme des elektrischen Ofens hergestellt, wodurch bekanntlich das alte Liebigsche Verfahren der Verwendung eines Reduktionsgemisches von Phosphat, Sand und Kohle möglich geworden ist. Allerdings war nur in der Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie der Phosphor unter die elektrochemischen Produkte eingereiht, und da in dem deutschen Spezialkatalog nur ein Fabrikant von Phosphor genannt ist, nämlich die Aktiengesellschaft „Chemische Fabrik Griesheim-Elektron“ zu Frankfurt a. M., so stammt das ausgestellte Material wohl aus dieser Quelle.

Die bekannte französische Firma Coignet & Cie (114 Boulevard Magenta, Paris und 3 Rue Rabelais, Lyon) hat ihre Produkte nur unter der chemischen Abteilung ausgestellt, und war dort nicht in Erfahrung zu bringen, ob man noch in der alten Weise oder mit elektrisch erhitzten Retorten arbeitet.

Es unterliegt heute wohl keinem Zweifel mehr, dass für Prozesse, welche unter so hohen Temperaturen verlaufen, wie die Phosphatreduktion, und bei welcher ein für jedes Gefässmaterial so nachteiliger Rückstand bleibt, die elektrische, vom Innern der Retorten ausgehende Erhitzung die einzige rationelle ist.

Kohlenstoff. — Graphit. — Diamant.

Ein Verfahren von Ernest Hubou (Allée Chatrian 19, Rainey, Seine et Oise) bezweckt die Verwertung von minderwertigem Carbid, besonders der Carbidabfälle zur Herstellung von amorphem Kohlenstoff und Wasserstoff durch Zersetzung des aus den Abfällen erhaltenen Acetylens. Die Herstellung des Acetylens selbst und das Prinzip des Verfahrens seiner Zersetzung durch Dissociation des Gases unter Druck bieten nichts Neues. Von Interesse dagegen sind die auf der Ausstellung in Funktion vorgeführten Apparate. Ein Stahlrohr A ist an beiden Enden mit Schraubenkapseln B und B_1

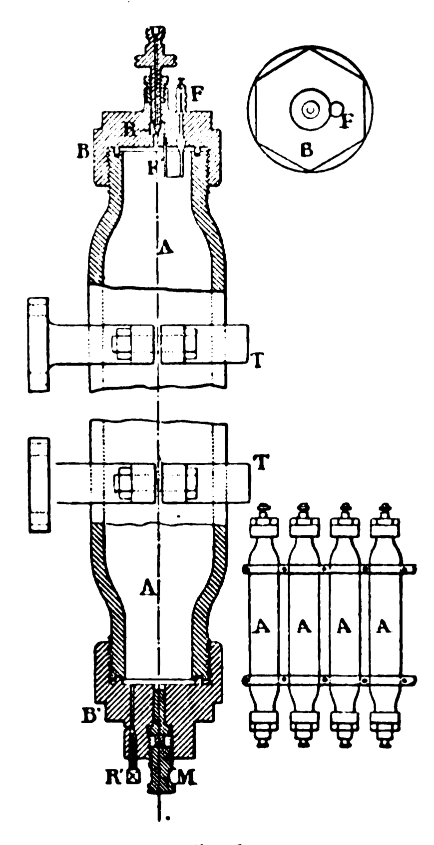


Fig. 64.

verschlossen. Eine dieser Kapseln B ist mit einem Ventil versehen, welches die Zuführung des Acetylens unter Druck und nach beendigter Reaktion den Austritt des Wasserstoffes gestattet. An derselben Kapsel ist ein elektrischer Glühzünder FF_1 befestigt. Die Kapsel B_1 enthält ebenfalls ein Ventil für die Ableitung von Gas, ferner einen Stöpsel M, auf welchem ein kleiner Kupferkörper liegt, auf den wieder ein zweiter Stöpsel von innen aus drückt. Aus der Formveränderung dieses Kupferkörpers soll der während der Reaktion erreichte Druck gemessen werden. Die Rohre A werden durch Klammern T gehalten.

Man pumpt nun Acetylen in das Rohr ein, bis ein Druck von vier Atmosphären angezeigt wird, und bringt das eingeschlossene Gas durch den Glühzünder zur Explosion. Der Druck steigt nun momentan auf etwa 25 Atmosphären, geht aber nach Abkühlung des eingeschlossenen Gases natürlich wieder auf vier Atmosphären zurück, da ja nur ein dem angewandten Acetylen gleiches Volumen Wasserstoff entstehen kann. Durch Oeffnen des Hahnes R lässt man zunächst den Wasserstoff durch Waschflaschen in einen Sammler übertreten, um dann nach Abnahme der Kapseln $B B_1$ den fast die ganze Röhre füllenden Kohlenstoff herausfallen zu lassen. Nachdem das Rohr wieder geschlossen ist, verdrängt man durch bei R eingeführten Wasserstoff die Luft durch den unteren Hahn R_1. Sobald das Rohr A mit Wasserstoff gefüllt ist, pumpt man wieder Acetylen nach, nun aber bis auf fünf Atmosphären Druck, so dass man also bei der zweiten und allen folgenden Operationen mit einem Gemische von einem Volumen Wasserstoff und vier Volumen Acetylen arbeitet. Diese Arbeitsweise bietet den Vorteil, dass einmal alle durch die Anwesenheit von Luft verursachten Uebelstände beseitigt werden, dass anderseits aber auch die Heftigkeit der Reaktion durch die Verdünnung des Acetylens mit Wasserstoff ganz wesentlich herabgemindert wird. 1 cbm Acetylen liefert 1 cbm Wasserstoff und 1 kg fast absolut reinen Kohlenstoff. Die grösseren Apparate sollen täglich 400 bis 500 kg „Acetylenschwarz", wie Hubou dieses Produkt genannt hat, liefern.

Den Wert der Tonne guten Calciumcarbides zu 250 Frs. angenommen, berechnet Hubou die Kosten von 1 kg Acetylenschwarz auf 1,10 Frs.; doch ist hierbei nicht berücksichtigt, dass die Carbidabfälle zu einem so hohen Preise nicht eingesetzt zu werden brauchen und dass auch der Wert des Wasserstoffes nicht in Abzug gebracht worden ist.

Künstlicher Graphit ist von mehreren Seiten ausgestellt. Acheson will auch die Besucher der Pariser Weltausstellung glauben machen, dass er der erste gewesen sei, Kohle (in Form von Koks oder Holzkohle) dadurch in Graphit überzuführen, dass er sie in Gegenwart gewisser Oxyde, deren Elemente leicht Carbide bilden, elektrisch erhitzt. Ich habe in der Zeitschrift und in dem Jahrbuche für Elektrochemie schon mehrfach darauf hingewiesen, dass die Erfindung Achesons und die ganze Hypothese der Graphitbildung, wie sie von Acheson adoptiert ist, schon geraume Zeit vor Einreichung seiner Patentanmeldungen von mir erkannt und veröffentlicht worden ist. Ich habe im Jahre 1897 auf Grund meiner Untersuchungen über die Krystallisierbarkeit des Kohlenstoffes die Thatsache festgestellt, dass alle Stoffe, welche leicht Carbide bilden, auch die Ueberführung des amorphen Kohlenstoffes in seine krystallinischen Modifikationen begünstigen, sei es durch wiederholte Bildung und Dissociation von Carbiden, sei es durch Lösung und Wiederausscheidung von Kohlenstoff durch selbst in geringer Menge vorhandene Carbide. Mit auffallender Leichtigkeit bewirkt z. B. ein geringer Zusatz (5 % genügen schon) von Aluminiumoxyd zu der umzuwandelnden Kohle die Ueberführung derselben in Graphit während der elektrischen Erhitzung; eine Beobachtung, welche Acheson trotz seiner mehrjährigen Versuche über diesen Gegenstand bisher entgangen zu sein scheint. Uebrigens pflegen ja auch die Elektrodenfabrikanten Oxyde der oben gekennzeichneten Art dem Kohlenpulver ihrer Elektrodenmischungen zuzusetzen, um Härte und Leitfähigkeit zu erhöhen. Bortrioxyd wird z. B. schon lange für diesen Zweck benutzt. Darauf, dass sogar schon beim Brennen der Bogenlichtkohlen und anderer Elektroden, wobei doch noch nicht einmal eine Temperatur von 2000° erreicht wird, die in den Aschenbestandteilen der verschiedenen Kohlensorten vorhandenen Oxyde sich bei der Umwandlung des amorphen Kohlen-

stoffes in die leitfähigeren Modifikationen beteiligen, deutet der Umstand hin, dass bei Versuchen zur Herstellung von Elektroden aus Holzkohle und Koks der Aschengehalt der fertigen Elektroden geringer war, wie man ihn nach demjenigen des angewandten Rohmateriales erwarten musste.

Als Fabrikant künstlichen Graphites ist die schon viel länger wie Acheson auf diesem Gebiete mit bestem Erfolge thätige Firma „Société Anonyme Le Carbone", Levallois-Perret bei Paris, ebenfalls auf der Ausstellung vertreten. Die Patente auf die Oefen von Girard und Street, nach deren Verfahren die Gesellschaft arbeitet, stammen schon aus dem Jahre 1893 (vergl. Zeitschr. für Elektrochemie 1895, Band 2); sie fabriziert allerdings keinen Rohgraphit, sondern Graphitplatten und Stäbe, welche je nach den Gebrauchszwecken noch durch Schneiden, Schleifen, Bohren u. s. w. mechanisch bearbeitet werden. Ich komme auf die Ausstellungsobjekte dieser Firma bei Besprechung der Elektroden nochmals zurück.

Moissan's künstlicher Graphit hat ohne Zweifel auch die Aufmerksamkeit aller Ausstellungsbesucher auf sich gezogen. Das schön grossblättrige Präparat war, wie aus Moissan's Buche über seinen elektrischen Ofen bekannt ist, durch Destillation von Kohlenstoff erhalten.

Das aus demselben Werke bekannte Verfahren Moissan's der Herstellung künstlicher Diamanten durch Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen und kurzes Abkühlen des letzteren zur Bildung einer erstarrten Kruste, unter welcher das übrige Eisen nur unter hohem Druck erstarren und somit die Ausscheidung des Kohlenstoffes ebenfalls unter Druck stattfinden kann, wurde wiederholt im elektrischen Ofen vorgeführt.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

In dem neuen **Elektrolysier-Apparat** von W. Barnes (U. S. Am. Pat. Nr. 641820 vom 23. Jan. 1900) sind Anoden- und Kathodenraum durch Diaphragmen voneinander getrennt, jeder für sich gasdicht verschlossen und mit einem Vakuumapparat in Verbindung. Der Zweck ist, die Entfernung der elektrolytisch gebildeten Gase aus der Flüssigkeit schneller zu bewirken, als es bei Atmosphärendruck der Fall ist, und dadurch Diffusion und Reststrom zu verhindern. H. D.

Der **Elektrolysierapparat** von A. Chalandre, L. Colas und C. Gérard (U. S. Amer. Pat. Nr. 647217 vom 10. April 1900) ist hauptsächlich für solche elektrolytische Prozesse bestimmt, bei denen das Metall als Hydroxyd gewonnen werden soll, z. B. für die Elektrolyse der Alkalichloride. Die Gase, welche an den Elektroden entweichen, Wasserstoff und Chlor, werden durch eine mit einem Brenner versehene Röhre geleitet, dort zu Salzsäure verbrannt und diese zum Teil in die Anodenflüssigkeit zurückgeleitet, wo sie das Eintreten von nicht gewünschten Nebenreaktionen, wie z. B. Bildung von Chlorsauerstoffsalzen, verhindern soll. H. D.

Verbesserungen an Apparaten für die Darstellung von Ozon. J. H. Lamprey, Engl. Pat. Nr. 5322, 13. Jan. 1900. Die Verbesserung besteht darin, dass an den Ozonapparat direkt ein Ventilator angebracht ist, der, elektrisch getrieben, das Ozon oder die ozonhaltige Luft absaugt und dorthin treibt, wo sie gebraucht werden soll. Der Apparat ist hauptsächlich für medizinische oder sanitäre Zwecke geeignet. H. D.

---

72. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN AACHEN.

16. bis 22. September 1900.

Nachdem am Sonntag, den 16. September die Vorstandssitzungen stattgefunden hatten, wurde die Versammlung am 17., morgens 9½ Uhr, durch den Vorsitzenden des Ortskomitees, Herrn Prof. A. Wüllner, eröffnet. Nach den üblichen Begrüssungsreden gab der I. Vorsitzende, Herr Prof. W. O. von Leube, einen Ueberblick über die wichtigsten Entdeckungen vor dem Beginn des 19. Jahrhunderts als Einleitung zu den folgenden Vorträgen über die Entwicklung der exakten Naturwissenschaften und der Medizin im Laufe des 19. Jahrhunderts. Wenn die heutige Generation auch mit Recht stolz sein könne auf die glänzenden Resultate wissenschaftlicher Arbeit im 19. Jahrhundert, so solle sie nicht vergessen, dass diese Erfolge unmöglich gewesen wären, wenn nicht schon in den Jahrhunderten vorher das Fundament zu diesem Bau gelegt wäre.

Der Vortrag von J. H. van't Hoff: **„Ueber die Entwicklung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert"**, behandelt zunächst die mathematischen Wissenschaften. Hier ist es besonders die Mechanik,



die dank des ihr von der Physik geschenkten Gesetzes von der Erhaltung der Energie und seines Einflusses auf die Grundsätze der Mechanik einen sehr viel erweiterten Ausbau und zum Teil Umgestaltung erfuhr. Die beiden experimentellen Naturwissenschaften Physik und Chemie sind lange getrennt voneinander bearbeitet worden; in diesem Jahrhundert hat man aber eingesehen, dass eine Trennung der beiden unmöglich ist. Die Physik speziell hat in der Zurückführung der Naturvorgänge auf mechanische Bewegungserscheinungen und durch die Gesetze von der Verwandelbarkeit der Energiearten ineinander einen eminent fruchtbaren Ausgangspunkt für ihre Forschungen gefunden, nicht minder in dem Gesetz der Erhaltung der Energie. In der Chemie war die Benutzung kinetischer Anschauungen von demselben Erfolge gekrönt, die diesbezügliche Forschung gipfelt in dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände. Die qualitative Chemie erlangte die Kenntnis vieler neuer Elemente, unterstützt von einem der kühnsten, aber auch fruchtbarsten Versuche einer Systematik, dem periodischen System. Ferner gelang es, die Kluft zu überbrücken, die dem menschlichen Geist ein Halt zu gebieten schien, die Kluft zwischen der anorganischen und organischen Chemie, und zwar zuerst durch die Synthese des Harnstoffes aus anorganischen Ausgangsmaterialien. Der quantitativen Chemie diente das Gesetz von der Erhaltung der Materie als Führer. Ihr gelang die Aufstellung der Atomgewichtstabelle, ihr erstand die Valenzlehre, die Strukturchemie etc. Vor allem aber war es der Einführung physikalischer Methoden und physikalischer Denkweise zu danken, dass der Aufschwung der Chemie ein so grossartiger war. Denken wir an die osmotische Theorie, Dissociationstheorie, Spektralanalyse, Massenwirkungsgesetz, Phasenregel. Denken wir vor allem an die ausgedehnte Verwendung der Thermodynamik für die Chemie, und an das jüngste Kind, die chemische Kinetik, die noch in ihrem Anfangsstadium liegt.

Der diesem folgende Vortrag von R. Hertwig-Berlin: **„Ueber die Entwicklung der Biologie“** war ebenfalls von allgemeinerem Interesse. Hier ist es auch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden, die von allergrösstem Nutzen war. Einzelheiten können hier natürlich nicht wiedergegeben werden.

Am Dienstag fanden Abteilungssitzungen statt. In der Sektion Chemie war es ein Vortrag von A. von Baeyer-München: **„Ueber die Abkömmlinge des Wasserstoffsuperoxyds“**, der eine Diskussion über die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds veranlasste. Bredig teilte mit, dass die Frage, ob und wie weit Wasserstoffsuperoxyd eine Säure ist, durch Inversionsversuche und Leitfähigkeitsmessungen dahin entschieden zu sein scheine, dass es eine schwache Säure ist, deren Salze etwa mit den Carbonaten und Cyanaten gleich stark hydrolisiert sind. Als schwache Säure muss es nach der Abegg-Bodländerschen Theorie gerne komplexe Verbindungen bilden, vielleicht ist die Ueberschwefelsäure eine solche komplexe Verbindung des Wasserstoffsuperoxyds. Unterchlorige Säure kann man vielleicht als ein H_2O_2 auffassen, indem ein OH durch Cl ersetzt ist. Beide, H_2O_2 und $HClO$, zerfallen gleich leicht. In der weiteren Diskussion wird der von Berthelot beschriebene Versuch, dass bei tiefen Temperaturen eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat keinen Sauerstoff entwickelt, auf eine Uebersättigungserscheinung zurückgeführt. von Baeyer warf die Frage auf, woher es kommt, dass die OH-Ionen nicht bei der Elektrolyse an der Anode nach der Gleichung

$$2\bar{O}H + 2(+) = H_2O_2$$

Wasserstoffsuperoxyd ergeben, sondern Wasser unter Sauerstoffentwicklung. Vielleicht wirken die OH-Ionen zersetzend auf das Superoxyd ein. Darauf erwidert Bredig, dass nach den Versuchen M. Traubes das Superoxyd bei der Elektrolyse der Schwefelsäure an der Kathode entsteht, dass es also vielleicht durch Reduktion von Luftsauerstoff entsteht. Eingehendere Untersuchungen liegen vor von Richards und besonders von Haber, der das Potential gemessen hat. Wasserstoffsuperoxyd kann als Reduktions- und Oxydationsmittel wirken, und zwar tritt hier die Frage entgegen, wo man die meiste Arbeit gewinnt, ob beim Reduzieren oder beim Oxydieren. Im übrigen sind noch manche Fragen hier offen, und die Anregung von Baeyers, darüber physikalisch-chemische Untersuchungen anzustellen, dankenswert. — Vorländer neigt der Ansicht zu, dass die Konstitutionsformel des Wasserstoffsuperoxyds (unter Annahme vierwertigen Sauerstoffs)

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ H-O-H \end{array}$$

sei, wodurch erklärt wäre, warum $2OH$ kein H_2O_2 bilden.

Mit dieser Frage im Zusammenhang steht eine Bemerkung von Lobry de Bruyn gelegentlich eines Vortrages über Dinitrobenzole, dass die analoge Annahme der Vierwertigkeit des Schwefels und der Konstitutionsformel für Wasserstoffsupersulfid

$$\begin{array}{c} S \\ \| \\ H-S-H \end{array}$$

jedenfalls zu Gunsten der Konstitutionsformel

$$HS-SH$$

zu verwerfen ist. Das Nitrobenzolderivat des Supersulfids

$$O_2NC_6H_4S-SC_6H_4NO_2$$

spaltet sich nämlich leicht in $2SC_6H_4NO_2$, was nur möglich ist, wenn die beiden Radikale je an ein S, nicht beide an dasselbe S gebunden sind.

Die übrigen, am Montag und Dienstag gehaltenen Vorträge: R. Möhlau: „Charakteristik der Oxy- und Amidokörper“; A. Joller: „Oxydation von Hippursäure zu Harnstoff“; C. A. Lobry de Bruyn: „Uebersicht über die Resultate eines vergleichenden Studiums der drei Dinitrobenzole“; C. Harries: „Ueberführung von Pyrol in Succintetramethylacetat“; M. Traube: „Aufbau von Xanthenbasen und Harnsäure aus der Cyanessigsäure“; J. Bredt: „Aufspaltung und Umlagerung des Camphoceanringes“ waren von grossem Interesse für die organische Chemie, während die beiden Vorträge von R. Abegg: **„Ueber das Ammoniak und seine Komplexe“** und von G. Bodländer: **„Gleichgewicht bei Cupro- und Cupriverbindungen“** auch für die Elektrochemie von Wichtigkeit sind.

Abegg berichtete über eine von W. Gaus (Dissert. Breslau 1900) ausgeführte Arbeit: **„Ammoniak-Partialdrucke über ammoniakalischen Metallsalzlösungen; ein Beitrag zur Elektroaffinitätstheorie“.** Die von Abegg und Bodländer aufgestellte Theorie über den Zusammenhang zwischen Elektroaffinität, d. h. dem Edelgrad der Metalle und ihrer Neigung, komplexe Ionen zu bilden, besagt, dass diese Neigung um so grösser ist, je edler das Metall, und gleichzeitig um so grösser, je kleiner das Atomvolumen, da die Metalle mit kleinem Atomvolumen weniger leicht Ladung aufnehmen, sie leichter abgeben, d. h. weniger elektroaffin sind, weil auf ihnen die Ladungen ein grösseres Potential haben. Werden die edlen Metalle zur Aufnahme von Ladung gezwungen, z. B. durch ein Medium grosser Dissociationskraft, oder durch ein mit ihnen verbundenes stark elektroaffines Anion, so suchen sie ihr Volumen durch Anlagerung von Neutralteilen, d. h. durch Komplexbildung zu erhöhen. Findet eine Komplexbildung statt, so muss die Tension des angelagerten Neutralteils, im Falle der Bildung von Ionenhydraten die des Wassers, im Falle

der Anlagerung von Ammoniak die des Ammoniaks abnehmen, und die Messung dieser Abnahme kann zur Beurteilung der Elektroaffinität dienen.

Die Messung des Ammoniakdampfdruckes lässt sich nun auf folgende Weise einfach erreichen. Man lässt das aus einem Oettelschen Knallgasvoltameter (Nickelelektroden in Natronlauge) mit konstanter Stromstärke entwickelte und durch gleichzeitige Einschaltung eines Kupfervoltameters gemessene Knallgas durch ein oder mehrere mit der auf ihren Ammoniakdampfdruck zu untersuchenden Lösung gefüllte Gefässe streichen, wobei für ein langsames Aufsteigen der Blasen gesorgt sein muss, und von dort in eine Leitfähigkeitszelle gelangen, die mit einer bekannten Menge Salzsäure von bekanntem Gehalt gefüllt ist. Das Gas sättigt sich mit Ammoniak, giebt denselben an die Salzsäure ab, wodurch die Leitfähigkeit der letzteren linear mit der Zeit abnimmt. Der Punkt der Sättigung ist an einem Knick in der Leitfähigkeitskurve, die von da ab geradlinig verläuft, zu erkennen. Der Druck lässt sich aus der Angabe des Kupfervoltameters Cu dem Barometerstand B, der Druckhöhe der Salzsäure im Leitfähigkeitsgefässe s, der aus der Leitfähigkeitsabnahme ermittelten Anzahl Millimol NH_3 (m) und der bekannten Tension des Wasserdampfes T zu

$$\frac{(B+s)^2}{\left(1+23{,}63\,\frac{Cu}{m}\right)(B+s+T)}$$

berechnen.

In folgender Tabelle steht unter ΔD die Druckänderung von normaler wässeriger Ammoniaklösung durch Zusatz des danebenstehenden Salzes. + bedeutet Druckzunahme, — Druckabnahme.

Salz		ΔD
0,4 norm.	$NaOH$	+ 1,51,
„ „	KCl	+ 1,00,
„ „	$^1/_2\,(NH_4)_2\,SO_4$	+ 0,97,
„ „	$^1/_2\,(NH_4)_2\,C_2O_4$	+ 0,82,
„ „	$NaCl$	+ 0,79,
„ „	$^1/_2\,(NH_4)_2\,C_4H_4O_6$	+ 0,38,
„ „	NH_4Cl	+ 0,09,
„ „	NH_4NO_3	— 0,02,
„ „	$^1/_2\,BaCl_2$	— 0,02,
„ „	NH_4J	— 0,25,
„ „	NH_4CNS	— 0,27,
„ „	$^1/_2\,SrCl_2$	— 0,29,
„ „	$^1/_2\,CaCl_2$	— 0,77,
„ „	$^1/_2\,MgCl_2$	— 2,01.

Die Zahlen sind insofern nicht ganz sicher, als nicht nur die Komplexbildung, sondern auch die physikalische Löslichkeitsänderung durch die Veränderung des Mediums von Einfluss sein kann, wie man an dem höheren Druck bei den ersten sieben Salzen (sie erniedrigen die Löslichkeit) sehen kann. Ferner muss Zusatz von Ionen des Ammoniumhydroxyds die Dissociation desselben zurück- und den Dampfdruck des NH_3 heraufdrängen, wie der höhere Dampfdruck in $NaOH$-Lösung zeigt. Dasselbe müsste bei Zusatz von NH_4-Ionen in gleichem Maasse der Fall sein, ist es aber nicht, so dass man hier schon auf Komplexbildung gemäss der bekannten Verbindung $(NH_4NH_3)NO_3$ schliessen kann. Man sieht aber, dass die starken Kationen Na und K nicht zur Komplexbildung neigen, die Kationen Ba, Sr, Ca, Mg jedoch um so stärker, je kleiner das Atomvolumen, und zwar so, dass eine einfache Funktion zwischen Atomvolumen und Komplexbildung zu bestehen scheint. Trägt man die Atomvolumina als Abscisse, die Dampfdruckerniedrigungen als Ordinate auf, so erhält man eine ziemlich linear verlaufende Kurve, deren Abweichungen mindestens zum Teil auf Unsicherheiten der Atomvolumina zurückzuführen sind (Fig. 65).

Folgende Tabelle bezieht sich auf Salze, von denen Ammoniakkomplexe in festem Zustande bekannt sind.

		ΔD
0,0491 norm.	$CuSO_4$	— 2,49,
0,0982 „	$CuSO_4$	— 5,02,
(0,02 „	$CuSO_4$	— 1,01) ber.,
0,0491 „	$AgCl$	— 1,39,
(0,0491 „	$CuCl$	— 1,08) ber.,
0,02 „	$CuCl$	— 0,44,
0,01 „	$ZnSO_4$	— 0,44,
0,01 „	$CdSO_4$	— 0,52.

Man sieht an $CuSO_4$, dass die Erniedrigung der Konzentration proportional verläuft. Unter dieser Voraussetzung sind die (eingeklammerten) Werte derjenigen Konzentrationen, die sich nicht darstellen lassen, berechnet, um die verschiedenen Metalle bei gleichen Konzentrationen vergleichen zu können. Es zeigt sich, das edlere Ag neigt mehr zur Komplexbildung, d. h. erniedrigt den Dampfdruck mehr, als das unedlere

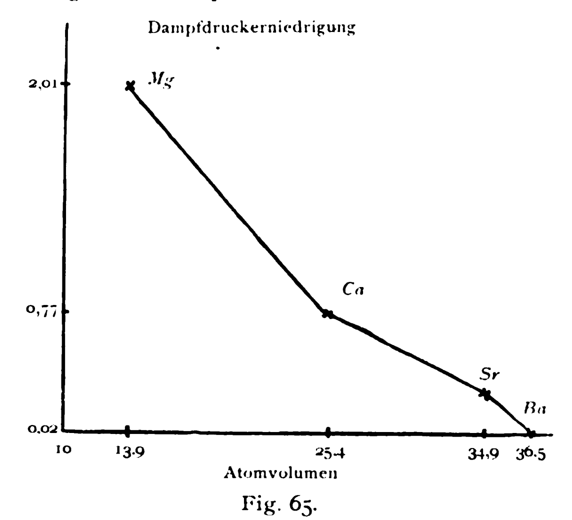


Fig. 65.

einwertige Cu, dieses weniger, als das mit doppelter Ladung versehene zweiwertige Cu; Cu ist edler als Cd, und dieses edler als Zn.

In der Diskussion macht Bodländer darauf aufmerksam, dass, wie die Reihe $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4J, NH_4CNS zeigt, auch die Anionen auf die Komplexbildung von Einfluss sind, in der Richtung, dass grössere Elektroaffinität des Anions die Komplexbildung vermindert. — Cohen macht darauf aufmerksam, dass man sehr leicht dadurch trockenes Ammoniakgas in gleichmässigem Strom erhalten kann, dass man in der Kälte trockenes NH_4NO_3 mit Ammoniak sättigt und das so erhaltene Komplexsalz durch Erwärmen zur Abgabe des Ammoniaks zwingt.

Hierauf folgte der Vortrag von G. Bodländer-Braunschweig: **„Ueber Gleichgewichte zwischen Cupro- und Cupriionen"**. Nach Versuchen von Dr. Storbeck. Nach den Untersuchungen von Abegg und Bodländer besteht ein enger Zusammenhang zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen eines Metalls und seiner Stellung in der Spannungsreihe. Nun ist aber bei Metallen mit wechselnder Valenz die Spannung immer nur gegen Lösungen bekannter Konzentration von Verbindungen einer Oxydationsstufe bekannt, beim Quecksilber gegen Mercuroionen, beim Kupfer gegen Cupriionen. Es wäre möglich, dass sich die Stellung eines Metalls in der Spannungsreihe erheblich verschiebt, wenn man seine

Spannung gegen eine normale Lösung der anderen Art von Ionen bestimmt. Um diese Frage zu streifen, wurde versucht, eine Lösung von Cupriionen bekannter Konzentration aufzufinden, aus deren Spannung gegen Kupfer sich die Spannung einer normalen Lösung berechnen lassen kann. Am geeignetsten erschien Kupferchlorür, dessen Löslichkeit in reinem Wasser nicht gar zu klein sein konnte. Bei Behandlung von Kupferchlorür mit reinem Wasser unter völligem Ausschluss von freiem Sauerstoff ergab sich aber, dass sich Kupferchlorür nur unter Zersetzung löst. Neben einer nicht sehr starken, aber messbaren Hydrolyse nach der Gleichung

$$CuCl + H_2O = CuOH + HCl_2,$$

erfolgt ein Zerfall in Kupfer und Kupferchlorid:

$$2\,CuCl = Cu + CuCl$$

oder

$$2\,\overset{+}{Cu} = Cu + \overset{++}{Cu}.$$

Es erfolgt also eine Umkehrung der Reaktion, die bei Gegenwart von überschüssigen Chlorionen zur Bildung des Kupferchlorürs führt. Die gesättigte Lösung ist für $\overset{++}{Cu}$-Ionen 0,0023-atom.-normal und für $\overset{+}{Cu}$-Ionen 0,0004-normal. Daraus ergiebt sich von selbst die Spannung der $\overset{+}{Cu}$-Ionen gegen Kupfer, da sie in dieser Lösung der Spannung der $\overset{++}{Cu}$-Ionen gegen Kupfer gleich sein muss. Sie beträgt, bezogen auf Wasserstoff gegen normale Konzentration von Wasserstoffionen = 0, —0,24 Volt. Mithin ist die Spannung des Kupfers gegen eine normale Lösung von Cuproionen —0,43 Volt, während sie gegen eine normale Lösung von Cupriionen — 0,34 Volt beträgt.

Die Untersuchung des Gleichgewichtes von Kupfer mit Cupro- und Cupriionen bei Gegenwart wechselnder Mengen der letzteren, die in Form von Cuprisulfat dem Wasser zugesetzt waren, ergab, dass das Verhältnis $C^2_{\overset{+}{Cu}} : C_{\overset{++}{Cu}}$ konstant ist. Das ist nur möglich, wenn die Cupriionen einatomig sind, also nicht die Struktur $\overset{+}{Cu} — \overset{+}{Cu}$ besitzen. Es erklärt sich aus diesem Verhalten der Cuproionen einerseits die weitgehende Umwandlung des Kupferoxyduls bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Cuprisulfat und Kupfer, anderseits der Uebergang der Cuprisalze auf Zusatz von Jodiden in Kupferjodür und freies Jod. Wenn die Konzentration der Cupriionen C_i, die der Cuproionen C_o ist, beide Grössen in Atomnormalitäten gemessen, so wird bei dem Uebergang der Cupri- in Cuproionen die elektromotorische Kraft frei:

$$E = 0{,}126 + 0{,}029 \log \frac{C_i}{(C_o)^2}.$$

Da die Menge der Cuproionen in einer Lösung von Kupferjodür sehr klein ist, erreicht der zweite Summand einen solchen Wert, dass E grösser ist als 0,52 Volt, d. h. grösser als die elektromotorische Kraft, die zur Entladung von Jodionen ausreicht. Man kann aus der Löslichkeit des Kupferjodürs das Gleichgewicht zwischen festem Kupferjodür, Cupriionen, Jodionen und Jodmolekülen auf Grund obiger Gleichung berechnen. Bodl.

In der Diskussion regte von Baeyer die Frage an, ob es nicht zwei Arten von Cuprosalzen geben könne, mit Ionen $\overset{+}{Cu} — \overset{+}{Cu}$ und mit einfachen Ionen $\overset{+}{Cu}$. Benzoëphtalsaures Kupfer trete in einer löslichen und einer unlöslichen Form auf, und es möge sich lohnen, auch bei den anorganischen Kupfersalzen nach solchen Fällen zu suchen und beide zu isolieren.

Am Mittwoch, den 16. September, fand eine gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe statt, in der F. Klein: „Ueber die Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften", Bakhuis-Roozeboom: „Ueber die Bedeutung der Phasenregel", und Pietzker: „Ueber Sachunterricht und Sprachunterricht vom naturwissenschaftlichem Standpunkt" sprachen.

Klein teilte mit, dass die Verlagsbuchhandlungen Teubner-Leipzig und Gauthier-Villard-Paris sich zusammengethan haben, um eine Encyklopädie der Mathematik herauszugeben, deren einzelne Kapitel von den hervorragendsten Vertretern der betreffenden Disciplinen aus den verschiedensten Nationalitäten bearbeitet werden. Die physikalische Chemie und Elektrochemie hat J. H. van't Hoff übernommen. Ferner ist von der Royal Society ein Unternehmen ausgegangen, einen internationalen Sachkatalog der Naturwissenschaften zu schaffen; bisher war ein Bedürfnis nach einem solchen nicht so offenkundig gewesen, da die meisten und wichtigsten Arbeiten über Naturkunde in den geläufigeren Sprachen, Deutsch, Französisch, Englisch, Italienisch und Russisch, geschrieben waren. Heute jedoch ist wahrer Forschergeist auch in den entferntesten Erdteilen thätig, so dass es mit grosser Freude zu begrüssen ist, dass auch die in unbekannter Sprache geschriebenen Arbeiten dem europäischen wissenschaftlichen Publikum zugänglich gemacht werden.

Der Vortrag von H. W. Bakhuis-Roozeboom: **„Ueber die Bedeutung der Phasenlehre"**, enthält ein Referat über dieses wichtige Gebiet der physikalischen Chemie. Nach kurzer Uebersicht über die Geschichte der Phasenlehre und Würdigung der Bedeutung derselben für das Studium der „sozialen Verhältnisse" der Elemente wird sie in vier Kapiteln betrachtet. Da eine kurze Wiedergabe des Referates unmöglich ist, so sei hier nur die Disposition desselben mitgeteilt: 1. Phasenregel als Klassifikationsmittel; nonvariante, monovariante, divariante und trivariante Systeme; 2. Existenzgrenzen der Phasen und der Phasenkomplexe; 3. Numerische Gesetze für gleichartige Phasenkomplexe; 4. Praktische Anwendung der Phasenlehre.

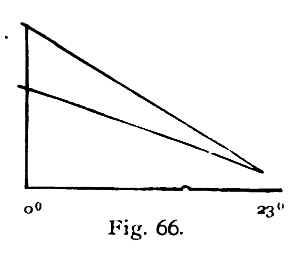


Fig. 66.

Donnerstag früh hielt Cohen einen Vortrag: **„Ueber die Unbrauchbarkeit der Weston-Cadmiumelemente als Normale der elektromotorischen Kraft".** Bekanntlich sind die von der physikalisch-technischen Reichsanstalt aufgebauten Elemente genau gemessen worden und die E. M. K. zu

$$E_t = E_o — 0{,}3384 \cdot 10^{-6}\,(t — 20) — 0{,}065 \cdot 10^{-6}\,(t — 20)^2$$

bestimmt worden. Verf. hat für thermodynamische Untersuchungen die Wärmemenge zu bestimmen gesucht, die der Entziehung von 1 Mol Cadmium aus dem Cadmiumamalgam entspricht, und hat bei den Messungen von Elementen

Cadmium—Cadmiumsulfat—Cadmiumamalgam 14,3% Cd

gefunden, dass dieselben bei 25° die elektromotorische Kraft 0,055 Volt haben, bei 0° zuweilen 0,049 Volt, zuweilen 5 Millivolt mehr. Diese eigentümliche Verschiedenheit bei 0° kann nur darauf beruhen, dass das Cadmiumamalgam in zwei Formen existiert, einer stabilen und einer metastabilen. Genauere Messungen der E. M. K. von Westonelementen mit den beiden Amalgamformen zeigten ungefähr das Bild des Diagramms Fig. 66. Bis zu 23° abwärts haben beide dieselbe elektromotorische Kraft, von dort ab verläuft die E. M. K. der einen Form gemäss der oberen, bei der anderen gemäss der unteren Kurve; bei 0° ist der Unterschied 5 Millivolt, wird mit wachsender Temperatur allmählich kleiner, um bei +23° völlig zu verschwinden. Kühlt man ein Westonelement ab, so hängt es ganz von bisher unbekannten Zufälligkeiten

ab, ob man auf die eine oder die andere Kurve gerät, auch weiss man nicht, in welchem Zustande die Reichsanstalt das Element gerade geaicht hat. Die oben angegebene Formel der Reichsanstalt stimmt für den metastabilen Zustand, doch sind auch dort schon Beobachtungen gemacht worden, dass sich die E. M. K. während des Arbeitens ändert. Dies alles gilt sowohl von der von der Reichsanstalt, wie von der von der Weston-Compagnie hergestellten Form der Elemente, d. h. mit und ohne Cadmiumsulfatkrystallen im Elektrolyten. — Ganz ähnliche Verhältnisse trifft man beim Clarkelement, doch ist der Unterschied der elektromotorischen Kräfte von Clarks mit metastabilen und stabilen Amalgamen nur 0,2 Millivolt bei 0°, also eher zu vernachlässigen.

In der sich dem Vortrage anschliessenden Diskussion teilte Cohen auf Anfragen hin mit, dass dilatometrische Messungen eine Volumabnahme beim Uebergang vom stabilen zum metastabilen Zustande gezeigt haben, dass ferner durch Impfen das metastabile Amalgam schnell in stabiles umgewandelt wird. Warburg meint, dass man von Unbrauchbarkeit der Elemente als Normale doch wohl nicht reden könne, da bei der meist benutzten Temperatur, 18°, die Unsicherheit doch erst $^1/_2$ Millivolt sei. Ref. schliesst sich der Meinung nicht an; denn das Weston ist dem Clark nur darum vorgezogen worden, weil es von der Temperatur weniger abhängig ist, als das Clark, so dass man für die meisten Messungen den Temperaturkoëffizienten vernachlässigen konnte. Wenn nun Cohen gezeigt hat, dass die Abhängigkeit des Weston von der Temperatur doch vorhanden ist, und noch obendrein in unkontrollierbarer Weise, so ist das Clark unbedingt vorzuziehen.

Am Donnerstag Nachmittag fand eine gemeinsame Sitzung der Abteilungen Chemie und Physiologie statt, in der G. Bredig: **„Ueber die fermentativen Eigenschaften des Platins und anderer Metalle“** sprach. Bereits Berzelius beobachtete, dass gewisse Analogieen zwischen der katalysatorischen Wirkung des Platins und den fermentativen Eigenschaften gewisser Enzyme bestanden; Schönbein fand, dass Platin ebenso wie die Enzyme unter Wasserstoffentwicklung das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Bredig gelang es nun, durch einen Lichtbogen zwischen Platin- oder Goldelektroden unter Wasser oder (besser) unter verdünnter Natronlauge, eine Platin-, resp. Goldemulsion herzustellen, die sich als sehr wirksam erwies, und prüfte die Analogie zwischen diesen und den Fermenten genauer. (Bredig betonte, dass er nicht etwa eine Wesensgleichheit zwischen der Fermentwirkung und der katalysatorischen Wirkung seiner kolloïdalen Metall-Lösungen konstruieren wolle, sondern nur zeigen wolle, wie sich die Metall-Lösungen wegen ihrer bequemen experimentellen Handhabung vorzüglich als Modelle gebrauchen lassen, um mit ihnen die fermentativen Vorgänge zu studieren.)

Eine Analogie zwischen kolloïdal gelöstem Platin und den Enzymen zeigt sich schon in der Beziehung von Temperatur und Reaktionsbeschleunigung. Gewöhnliche anorganische Katalysatoren, wie *H*-Ionen bei der Inversion, gehorchen ganz anderen Gesetzen, wie jene, diese sind Lösungen, jene Kolloïde. An der Fig. 67 kann man den Unterschied am besten erkennen.

Bei den toten Katalysatoren steigt die Beschleunigung mit der Temperatur. Bei den Enzymen und kolloïdalen Platinlösungen dagegen findet man ein Optimum bei irgend einer Temperatur. Für Platinmohr kann man dies schon an der Knallgaskatalyse sehen, wo bei höherer Temperatur die Wirkung wieder abnimmt. Doch ist bei Enzymen wie auch beim Platin die Temperatur keine bestimmte, sondern hängt von der Geschichte, z. B. von der Vorwärmung des Systems ab.

Noch deutlicher zeigt sich die Analogie in Bezug auf die Wirkung von Giften auf die Enzyme und Platinlösungen. Was für das eine Gift ist, ist es auch für das andere. Z. B. sind Blausäure, Jodcyan, Jod, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Sublimat für beide gleich starke Gifte, sie töten die beschleunigende Wirkung schnell ab. Von gewissen Giften, z. B. Blausäure (langsam) und Kohlenoxyd (schnell) erholen sich die Enzyme mit der Zeit, dasselbe thut kolloïdales Platin. Für viele andere weniger starke Gifte fand sich der Giftigkeitsgrad in gleicher relativer Grössenordnung bei beiden. Ausnahmen sind nur chlorsaures Kali, giftig für organische Fermente, nicht für Platin- und Natriumthiosulfat; umgekehrt sind alle *S*-abspaltenden Verbindungen nur giftig für Platin. Kaliumchlorat wurde deshalb genauer untersucht, und

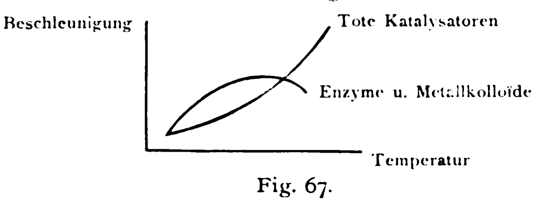


Fig. 67.

zeigte es sich, dass es die Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Wirkung der Blutkörperchen nicht aufhebt, so dass auch hier die Analogie gerettet scheint.

Nachdem in der Diskussion hervorgehoben wurde, dass die Beobachtungen Schönbeins hier alle bestätigt worden sind, bemerkt Kobert-Rostock, dass die Enzyme, wenn sie sehr sorgfältig gereinigt sind, die fermentativen Eigenschaften verlieren, so dass es nur begleitende, nicht näher bekannte Stoffe zu sein scheinen, die die Wirkung hervorbringen.

Auf der letzten allgemeinen Sitzung sprach Holzapfel: „Ueber die Ausdehnung und den Zusammenhang der deutschen Steinkohlenfelder“. Der Vortrag bot geologisch sehr viel Interessantes, doch müssen wir, obgleich die Steinkohlengewinnung für die Industrie von so grosser Wichtigkeit ist, von einer eingehenden Besprechung absehen. Doch möchten wir den Lesern den tröstlichen Schluss nicht vorenthalten, dass in den nächsten Jahrhunderten an eine Erschöpfung der deutschen Steinkohlenfelder nicht zu denken ist, da allem Anscheine nach die Lager in Westfalen mit denen am Teutoburger Wald, vielleicht auch mit denen bei Aachen, im Zusammenhang stehen, ebenso die Vorkommnisse am Erzgebirge mit denen im Osten von Schlesien, so dass wahrscheinlich in diesen ungeheuer weiten Gebieten ungeheure Kohlenlager, wenn auch tiefliegend, vorhanden sind. In Schlesien haben Tiefbohrungen diese aus geologischen Ueberlegungen entstandene Ueberzeugung bewahrheitet: dort traf man verschiedene Lagen, im ganzen von 60 m Mächtigkeit.

H. D.

NEUE BÜCHER.

The Theorie of Electrolytic Dissociation and some of its applications von Harry C. Jones. Verlag von The Macmillan Company. New York und London 1900. 289 Seiten. Preis 7 Mk.

Eine kurze Wiedergabe der Kapitel- und Unterkapitelüberschriften wird am besten den Zweck des Buches erläutern. 1. Die frühere physikalische Chemie. Beziehung zwischen Eigenschaften und Zu-



sammensetzung und zwischen Eigenschaften und Konstitution. Entwicklung der Thermochemie. Entwicklung der Elektrochemie. Entwicklung der chemischen Dynamik und chemischen Statik. 2. Der Ursprung der Theorie der elektrolytischen Dissocation. Pfeffers osmotische Versuche. Beziehung zwischen osmotischem Druck und Gasdruck; J. H. van't Hoff. Dissociation von in Wasser gelösten Substanzen; S. Arrhenius. 3. Beweise für die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Die physikalischen Eigenschaften völlig dissociierter Elektrolyte müssten additiv sein. Eigenschaften völlig dissociierter und undissociierter Mischungen. Neutralisationswärme verdünnter Lösungen. Osmotischer Druck; Gefrierpunktserniedrigung; Siedepunktserhöhung; Leitfähigkeit. Experiment, das Vorhandensein freier Ionen zu zeigen. Effekt eines Ueberschusses an einem der Dissociationsprodukte. Dissociation und chemische Aktivität. Wirkung von Wasser auf die chemische Aktivität. 4. Einige Anwendungen der elektrolytischen Dissociationstheorie. Anwendung auf chemische Probleme. Anwendung auf Lösungen. Anwendung auf physikalische Probleme. Der Sitz der elektromotorischen Kraft in Primärelementen. Anwendung auf biologische Probleme.

Man sieht, dass der unzweifelhaft richtige Gedanke, dass die geschichtliche Darstellung der Erkenntnis einer theoretischen Wahrheit am besten geeignet ist, den Lernenden mit derselben bekannt zu machen und ihn zu der Fähigkeit zu verhelfen, auf der Wahrheit weiterbauend, in das Unbekannte vorzudringen, den Verf. bei der Abfassung des Werkes geleitet hat; vielleicht hat der besonders in Amerika und England noch immer herrschende Zwiespalt zwischen Anhängern und Bekämpfern der modernen Anschauungen den ersten Anstoss dazu gegeben. Die Abfassung ist durchweg sehr klar, zahlreiche Zahlenbeispiele und Tabellen sind zur Erleichterung des Verständnisses zusammengetragen, so dass wir das Buch auch als Nachschlagebuch dringend empfehlen können. H. D.

Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage. Von Prof. Dr. R. Abegg und Dr. W. Herz. Verlag von Vandenhoek & Ruprecht. Göttingen. 1900. 114 S.

Es existieren eine Reihe von kleinen Büchern, unter denen die Analysen-Tabellen von Wallach und der Städeler-Kolbesche Leitfaden für qualitative Analyse, von Abeljanz neu bearbeitet, wohl die bekanntesten sind, die aus der richtigen Erkenntnis, dass das Probieren den jungen Chemiker am schnellsten und sichersten mit den chemischen Eigenschaften der Elemente bekannt macht, entstanden, eine systematische Anleitung zum Probieren und daran anschliessend zur Erkennung der Elemente geben sollen. Die ausgedehnte Anerkennung der neuen Theorieen der Lösungen hat wohl schon mancherorts das Fehlen eines solchen Analysenganges, der auf moderner physikalisch-chemischer Grundlage aufgebaut ist, fühlbar gemacht, doch hat die Herausgabe desselben wohl deshalb so lange auf sich warten lassen, weil zunächst Erfahrungen gesammelt werden mussten, wie sich diese Grundlage für den Anfängerunterricht bewährt, die leider in den wenigsten Unterrichtslaboratorien für denselben benutzt wird. Im anorganischen Laboratorium in Breslau ist nun schon seit längerer Zeit, zunächst unter Küsters, dann unter Abeggs Leitung diese Lehrmethode angewandt worden, und diese Thatsache ist der Hauptgrund, aus dem der Referent das vorliegende, aus dem Breslauer Institut hervorgegangene Büchlein allgemeiner Beachtung empfiehlt. Dass die moderne Auffassung über die Konstitution der Lösungen die systematische Uebersicht über die Eigenschaften der Elemente, und vor allem auch dem Anfänger das Verständnis der Anfangsgründe der Chemie erleichtert, ist bereits an vielen Orten hervorgehoben worden. Ob der in diesem Buche eingeschlagene Weg der richtige ist, darüber möchte Ref. kein Urteil abgeben, weil es eben noch an Erfahrung fehlt, doch scheint es ihm, dass in dem Kapitel, welches die Reaktionen von Kationen- und Anionenbildnern behandelt, sowie in dem Analysengang zur Trennung und Erkennung der Elemente (wobei bemerkt sei, dass auch der in dieser Zeitschrift S. 131 bereits beschriebene Analysengang zur Erkennung der Säuren aufgenommen ist), durchaus das richtige getroffen ist. Nicht ganz so praktisch erscheint dem Ref. die Anordnung der ersten Kapitel „Präparative Arbeiten" und „Theoretische Grundlagen". Da die Notwendigkeit, dem Buch einen nicht zu grossen Umfang zu geben, eine eingehende Behandlung theoretischer Fragen und Einführung in chemische Denkweise unmöglich machte, so hätten auch die dazwischen gestreuten Bemerkungen, z. B. über das Massenwirkungsgesetz, das Henrysche Gesetz über Leitfähigkeit, Elektroaffinität, Hydrolyse u. s. w. fehlen und durch Verweise auf ausführliche Bücher ersetzt werden dürfen. Ist es für ein solches Buch doch so wie so unmöglich, ohne gleichzeitige Vorlesungen oder Studium ausführlicherer Werke auszukommen. Aus ganz gleichem Grunde ist die bis in die kleinsten Einzelheiten beschriebene Herstellung einer Spritzflasche überflüssig, denn mit demselben Rechte hätten noch eine grosse Anzahl täglich vorkommender Handgriffe beschrieben werden können.

Jedenfalls aber ist das Erscheinen dieses Büchleins mit Freuden zu begrüssen; wo überflüssiges zu streichen ist, oder Aenderungen zu machen sind, werden Verf. wohl durch den Gebrauch in ihrem Laboratorium besser beurteilen können als Referent, der sich noch zu wenig mit dem Anfängerunterricht auf physikalisch-chemischer Grundlage befasst hat. H. D.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 12. Juli 1900:

von Glenck, Kornmann & Cie., Verfahren zur Reinigung von Salzsole. G. 13408 vom 9. 5. 99 und G. 13949 vom 8. 9. 99. — Kl. 12e.

Bary, Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. B. 25027 vom 27. 6. 99. — Kl. 21b.

David, Sammlerelektrode. D. 10159 vom 14. 10. 99. — Kl. 21b.

Am 16. Juli 1900:

Marino, Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren. M. 16190 vom 20. 12. 98. — Kl. 21b.

Am 19. Juli 1900:

Tribelhorn, Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden. T. 6792 vom 15. 2. 00. — Kl. 21b.

Rigg, Verfahren zur Gewinnung, bezw. Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen. R. 13153 vom 20. 5. 99. — Kl. 40a.

Am 23. Juli 1900:

Swinburne, Behandlung von Schwefelerzen. S. 11529 vom 17. 6. 98. — Kl. 40a.

Am 26. Juli 1900:

Wagener, Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Flugstaub aus Hochofengasen und anderen Gasen. W. 15144 vom 29. 4. 99. — Kl. 12e.

Frank, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden aus Carbiden. C. 7628 vom 23. 6. 98. — Kl. 12k.

Frank und Caro, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. R. 12217 vom 15. 6. 98. — Kl. 12k.

Am 30. Juli 1900:

Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Schweissverfahren unter Benutzung von Reaktionswärme. C. 8508 vom 7. 9. 99. — Kl. 49f.

Am 2. August 1900:

Heim, Verfahren, beim Betriebe die Kapazität von elektrischen Blei-Sammelbatterieen erheblich zu steigern. H. 23584 vom 17. 2. 00. — Kl. 21b.

Müller, Negativ-Elektrode für elektrische Sammler. M. 16527 vom 11. 3. 99. — Kl. 21b.

Am 6. August 1900:

Budrewicz, Verfahren zum Reinigen von Gasen von festen Verunreinigungen. B. 25116 vom 11. 7. 99. — Kl. 12e.

Carmichael, Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. C. 5284 vom 27. 5. 99. — Kl. 12h.

Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chimique „Volta", Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. S. 12318 vom 20. 3. 99. — Kl. 12e.

Am 16. August 1900:

Mols und Crispo, Verfahren zur Darstellung von Alkalicarbonat aus Alkalimetasilicat und Calciumcarbonat. M. 17367 vom 15. 12. 99. — Kl. 12e.

Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. F. 12636 vom 15. 2. 00. — Kl. 12q.

Chase, Verfahren zur Behandlung kupferhaltiger Schwefelkiese. C. 8221 vom 25. 4. 99. — Kl. 40a.

Am 20. August 1900:

Jonas, Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. J. 5587 vom 7. 12. 99. — Kl. 21b.

Mosler, Verfahren zur Erhöhung der Magnetisierbarkeit von Gussstücken für Elektromagnete. M. 18159 vom 10. 5. 00. — Kl. 21d.

Am 23. August 1900:

Westphal, Verfahren und Einrichtung zur kontinuierlichen Gewinnung von Kalkhydrat und Kohlensäure durch Trennen von kohlensaurem Kalk. W. 14839 vom 30. 1. 99. — Kl. 12c.

Knickerbocker Trust Company, Sammlerelektrode. K. 19102 vom 13. 6. 99. — Kl. 21b.

Am 27. August 1900:

Borchers, Elektrischer Ofen. B. 25242 vom 2. 8. 99. — Kl. 21h.

Becker, Anodenträger für die elektrolytische Behandlung von Metallfäden. B. 25650 vom 7. 10. 99. — Kl. 48a.

Am 30. August 1900:

Krayn, Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. K. 17783 vom 2. 3. 99. — Kl. 21b.

Knickerbocker Trust Company, Sammlerelektrode. K. 19101 vom 13. 6. 99. — Kl. 21b.

Patenterteilungen.

Erteilt am 16. Juli 1900:

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Nr. 113932 vom 3. 6. 98 und Nr. 113933 vom 22. 7. 98. — Kl. 12i.

Deutsche Magnalium-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Verfahren zur Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. Nr. 113935 vom 7. 3. 99. — Kl. 40b.

„Columbus", Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder dergl. Nr. 113870 vom 16. 1. 00. — Kl. 48a.

Kugel und Steinweg, Anodenträger für galvanische Bäder. Nr. 113871 vom 22. 12. 99. — Kl. 48a.

Mies, Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. Nr. 113816 vom 16. 12. 98. — Kl. 48b.

Am 6. August 1900:

Groszmann, Verfahren zur Darstellung von schwerlöslichen, bezw. unlöslichen Hydrosulfiten. Nr. 113949 vom 5. 11. 98. — Kl. 12i.

Am 27. August 1900:

The General Electrolytic Parent Company Limited, Elektrodeneinrichtung. Nr. 114193 vom 18. 8. 99. — Kl. 12h.



H. & W. Pataky, Verfahren zur Herstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. Nr. 114219 vom 22. 8 99. — Kl. 12i.

Siber, Sammlerelektrode. Nr. 114026 vom 4. 10. 99. — Kl. 12b.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 15. August 1900 (1. 9. 00):

Davies, Akkumulatorelektroden. Nr. 16293 von 1899.

Palis und Rügge, Kupferlegierungen. Nr. 16514 von 1899.

Head und Wild, Verarbeitung telluridischer Erze. Nr. 23911 von 1899.

Argall, Erzröstöfen. Nr. 11655 von 1900.

Ribbe, Akkumulatorelektroden. Nr. 12537 von 1900.

Am 22. August 1900 (8. 9. 00):

Katz, Akkumulatorelektroden. Nr. 16569 von 1899.

Vis, Vakuum-Verdampfapparat zur Abscheidung von Salz aus Laugen. Nr. 16738 von 1899.

de Bechi und General Metal Reduction Co., Verarbeitung komplexer Zink- und Bleierze. Nr. 17057 von 1899.

Foss (Snyder), Amalgamations- und galvanotechnisches Verfahren. Nr. 18643 von 1899.

Chappmann und Batt, Elektrolysierapparat. Nr. 2929 von 1900.

Ribbe, Akkumulatorelektrode. Nr. 6479 von 1900.

Gesner, Eisen-Wasserstoff-Legierung. Nr. 11166 von 1900.

Vogelsang und Lindenstruth, Elektromagnet von hohem Anziehungsvermögen. Nr. 11429 von 1900.

Siemens & Halske, A.-G., Verfahren zur Gewinnung und Raffination von Metallen und Legierungen. Nr. 12312 von 1900.

Am 29. August 1900 (15. 9. 00):

Sturge, Chlorationsverfahren für Erze, Aufbereitungs- und Amalgamationsrückstände. Nr. 10756 von 1899.

Goldschmidt, Schweissverfahren. Nr. 18328 von 1899.

Diether und Merz, Gold aus Erzen. Nr. 22619 von 1899.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 21. August 1900:

Jacobs, Erdalkalisilicid. Nr. 656353.

Johnson, Röstofen. 656580.

Doolittle, Carbide. Nr. 656599 und Nr. 656600.

Loiselet, Elektrolytischer Apparat. Nr. 656558.

Sadtler, Verarbeitung von Erzen. Nr. 656268.

Dickie, Laugerei von Erzen und Aufbereitungsprodukten. Nr. 656395.

Jacobs, Siliciumwasserstoff. Nr. 656354.

de Bechi, Verarbeitung zinkführender komplexer Erze auf Zink und andere Metalle. Nr. 656497.

Strzoda, Zink aus Erzen. Nr. 656305.

Am 28. August 1900:

Condict, Ladegestell und Kontakt für Akkumulatorbatterieen. Nr. 656882.

Pullen, Elementgefäss. Nr. 656700.

Ranald, Wismut aus oxydischen Erzen. Nr. 657030.

Reynolds, Gebläseofen. Nr. 657031.

Borchers, Elektrischer Ofen. Nr. 656930.

Schoop, Elektrolysierapparat. Nr. 657012.

Rouse, Erz-Elektrolysierapparat. Nr. 657032.

Kendall, Elektrolytische Verarbeitung von Weissblechabfällen. Nr. 656982.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 774. Maass, Ernst, Verlagsbuchhandlung Leopold Voss, Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Adressenänderung.

Nr. 660. van der Boor, jetzt: Dresden, Fürstenstrasse 51, III.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 15. 11. Oktober 1900. VII. Jahrgang.

VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 6. bis 8. August 1900 im eidgen. Chemiegebäude in Zürich.

Erste Sitzung Montag, den 6. August, vormittags 9 Uhr.

Vorsitzender: Herr Professor Dr. van't Hoff.

Präsident: Hochgeehrte Anwesende! Indem ich Sie von dieser Stelle aus herzlich willkommen heisse und vielen von Ihnen dafür danke, dass Sie sich nicht durch eine weite Reise und anderweitige Kongresse von der Teilnahme an unserer Versammlung haben abhalten lassen, und indem ich meinen besten Dank Herrn Kollegen Lunge abstatte, der uns diesen Hörsaal zur Verfügung gestellt hat, möchte ich besonders betonen, dass der heutige Tag für unsere Gesellschaft eine eigentümliche Bedeutung hat. Konnte ich schon im vorigen Jahre berichten, dass unsere Gesellschaft eine nicht unerhebliche Mitgliederzahl im Auslande aufweist, so haben wir jetzt zum ersten Male den Versuch gemacht, eine Sitzung ins Ausland zu verlegen, und dazu bot sich ganz natürlich die Schweiz mit einer gegen 50 betragenden Mitgliederzahl und ihrer jung aufblühenden Ortsgruppe Zürich. Wir betreten mit Dankbarkeit das schöne Land, das uns zu unserer Versammlung Gelegenheit bietet, und ich hebe bewundernd hervor, wie viel dies kleine Land auf intellektuellem Gebiete in jeder Hinsicht geleistet hat und leistet. So wird die Besichtigung der Institute uns Gelegenheit bieten, uns davon zu überzeugen, dass die wissenschaftlichen Anstalten Zürichs auf unserem Gebiete sich mit den besten in der Welt messen können, ja, dieselben in mancher Hinsicht in den Schatten stellen. Anderseits wird eine aus diesem Anlass in dankenswertester Weise veranstaltete Ausstellung uns Gelegenheit bieten, die Leistungen der Schweizer elektrochemischen Industrie zu überblicken. Und zwischen Institut und Ausstellung weht die Bergluft und winken die fernen Gipfel, und ein bischen Sonnenschein scheint diesmal nicht ganz ausgeschlossen.

Ein schönes, reichhaltiges Programm liegt vor uns. Da wir aber unsere heutige Versammlung Punkt 12 Uhr schliessen müssen, möchte ich diese einleitenden Worte nicht weiter ausdehnen, sondern mit den besten Wünschen für das Wohlgedeihen unserer Gesellschaft die siebente Hauptversammlung derselben hiermit eröffnen.

Stehen wir zunächst noch einen Augenblick still, einen Augenblick, den wir Bunsens Andenken widmen möchten Robert Wilhelm Bunsen, der unserer jungen Gesellschaft seit ihrer Stiftung als Ehrenmitglied angehörte, verschied bekanntlich im vorigen Jahre, ungefähr um diese Zeit, im August Wir haben in unserer Zeitschrift hervorgehoben, was Bunsen für die Elektrochemie war durch das nach ihm benannte Element, durch die Darstellung des Magnesiums und durch vieles andere mehr. Ich könnte leicht ein Bild Bunsens zeichnen in seiner grundsätzlichen Bedeutung für fast alle Zweige der physikalischen Chemie; allein hier möchte ich in Bunsen namentlich das Bild des unermüdlichen, selbstlosen Forschers hervorheben, dem es gegeben war, im Experiment zu denken und der, mit grösster Rücksicht auf Sicherheit Schritt für Schritt weiter gehend, schliesslich die mehr als tausendmeilige Entfernung bewältigte, welche uns von den Himmelskörpern trennt. Indem ich Sie bitte, sich zum Andenken des zu Ehrenden von Ihren Sitzen zu erheben, möchte ich beifügen, dass wir in diesem Augenblick auch den Verlust von zwei Mitgliedern bedauern, der Herren E. Correns in Charlottenburg und Dr. P. Sehler in Gottesberg.

(Die Versammlung erhebt sich.)

Herr Regierungsrat K. Haffter-Frauenfeld: Hochgeehrte Versammlung! In Verhinderung des Präsidenten des schweizerischen Schulrates, Herrn Oberst Bleuler, der durch militärdienstliche Angelegenheiten in Anspruch genommen ist,

wurde mir als Mitglied des Schulrates der ehrenvolle Auftrag, Sie, hochgeehrte Herren, in den Räumen unseres schweizerischen Polytechnikums zu begrüssen. Angesichts einer so ausgezeichneten Versammlung von Männern der Wissenschaft und der Praxis steigt eine Erinnerung aus der Jugendzeit in mir auf, als ich vor bald 50 Jahren die dreiklassige Sekundarschule meines Heimatsortes besuchte. Was wir damals von Elektrizität und Chemie hörten, war von primitiver Einfachheit. In der Physik hörten wir etwas von Reibungselektrizität, die mittels einer Maschine mit rotierender Glasscheibe dargestellt wurde. In der Chemie brachten wir es auf einige Formeln, von denen ich namentlich H_2O in Erinnerung behalten habe, und doch hatten wir an jener Schule einen ausgezeichneten Lehrer der naturwissenschaftlichen und mathematischen Fächer, so dass er uns im dritten Jahreskurse die Elemente der Differential- und Integralrechnung beibrachte und ich demgemäss dem mathematischen Unterrichte am oberen Gymnasium in Zürich, der damals von Herrn Prof. Raabe erteilt wurde, mit grosser Leichtigkeit folgen konnte. Wie ist das nun in den letzten 50 Jahren so ganz anders geworden! Die Chemie hat sich zu einer Wissenschaft von staunenswerter Breite und Tiefe entwickelt und die Elektrizität ist zu einem gewaltigen Faktor für Beleuchtungs- und motorische Zwecke herangewachsen, und zu diesen grossartigen Erfolgen haben auch Sie, hochgeehrte Herren, wesentlich und in allererster Linie beigetragen. Es erfüllt mich deshalb mit berechtigtem Stolze, eine so grosse Zahl von hervorragenden und bahnbrechenden Vertretern der deutschen Wissenschaft im Namen des schweizerischen Bundesrates sowohl als des Schulrates hier begrüssen zu dürfen. Auch wir zählen ja an unserer Anstalt, unter unseren Lehrern eine Reihe von Namen, die im Auslande einen vorzüglichen Klang haben und die für die Wissenschaft bereits ausgezeichnete Dienste zu leisten im Falle waren. Man darf im weiteren wohl ohne Ueberhebung sagen, dass die Aufsichtsbehörden bestrebt sind, das schweizerische Polytechnikum auf der Höhe seiner Aufgabe zu erhalten, und ich hoffe gern, dass die Besichtigung unserer Anstalten, des Chemiegebäudes, des physikalischen Institutes, des Maschinenlaboratoriums, der Materialprüfungsanstalt u. s. w., Ihnen die Ueberzeugung beibringen wird, dass wir uns neben den Schwesteranstalten des Auslandes sehen lassen dürfen. Ich glaube mich auch in der Annahme nicht zu irren, dass das Diplom des schweizerischen Polytechnikums auch im Auslande volle Anerkennung geniesst, und es sind die Aufsichtsbehörden desselben eben damit beschäftigt, obwohl das freundliche Entgegenkommen der Universität Zürich uns die Dringlichkeit der Doktortitelfrage weniger fühlen lässt, einer Bewegung zu folgen, welche durch ein impulsives Wort seiner Majestät, des Deutschen Kaisers und Königs von Preussen am 11. Oktober 1899 entstanden ist, indem wir auf Grundlage eines Diplomes und einer guten wissenschaftlichen Abhandlung den Doctor rerum technicarum oder rerum physicarum, oder der technischen Wissenschaften, oder wie man das nennen will, gleichviel, ob in lateinischen oder in deutschen Buchstaben, einzuführen im Begriffe sind.

Indem ich für Ihre freundliche Einladung namens der Aufsichtsbehörde des Polytechnikums bestens danke und Sie in unserem Schweizerlande herzlich willkommen heisse, wünsche ich Ihren hochinteressanten wissenschaftlichen Verhandlungen den besten Erfolg und füge nur noch den Wunsch bei, dass ein freundlicher Himmel Ihnen gestatten möge, am Schlusse der Verhandlungen den Rigi, den König unserer Schweizerberge, zu besuchen, und dass Sie sich von dem Reichtum und der Wunderwirkung der elektrischen Kräfte überzeugen können, welche die herrliche Natur unseres lieben Vaterlandes darbietet. Dixi. (Lebhafter Beifall.)

Präsident: Gestatten Sie mir, Herr Regierungsrat, dass ich Ihnen wenige Worte erwidere. In erster Linie unseren besten Dank für Ihre Anwesenheit. Ich habe schon betont, wie hoch das intellektuelle Leben in der Schweiz bei uns und überall angeschrieben steht. Ich möchte aber doch bemerken, dass Sie in Ihrer Rede einen neuen Beweis dafür geliefert haben. Sie haben schon in Ihrer Studienzeit die Formel des Wassers als H_2O kennen gelernt, während damals noch viele Länder sich mit der Formel H_1O abmühten. (Heiterkeit.)

Herr Prof. Lorenz-Zürich: Ich begrüsse Sie im Namen des Komitees und der Schweizer Orts-



gruppe hier in Zürich. Die Schweizer Ortsgruppe rechnet es sich zur Ehre an, dass Sie ihrer vorjährigen Einladung Folge gegeben haben. Die VII. Jahresversammlung ist ja, wie Herr Präsident bereits bemerkt hat, von besonderer Bedeutung, weil sie die erste ist, welche auf ausländischem Boden abgehalten wird. Mit Freude begrüsst es die Ortsgruppe Zürich, dass hierzu gerade der hiesige Boden gewählt werden konnte, und gewiss ist ja die Schweizer elektrochemische Welt auf das innigste mit der deutschen verknüpft, wie schon allein das Verhältnis der Mitgliederzahl anzeigt. Wenn man die zahlreichen Sympathiebezeugungen und die vielfachen und uneigennützigen Unterstützungen, welche der Ortsgruppe Zürich bei Gelegenheit des Arrangements dieser Versammlung aus allen beteiligten Kreisen der Schweiz zugekommen sind, als Maassstab annehmen kann, so ist das Interesse der beteiligten Kreise an unserer heutigen Versammlung ein sehr reges, sowohl von seiten der Schweizer Wissenschaft, als der Schweizer Technik. Und so kann ich Ihnen einen ganz eigenartigen Willkommengruss auch von seiten der schweizerischen elektrochemischen Industrie übermitteln. Diese hat sich dazu vereinigt, bei Gelegenheit unserer Zusammenkunft eine Ausstellung zu veranstalten. Diese Ausstellung ist vollständig sowohl in Hinsicht darauf, dass alle schweizerischen elektrochemischen Fabriken darin vertreten sind, als auch darin, dass alle in der Schweiz auf elektrochemischem Wege hergestellten Produkte sich vorfinden. Mit diesem Grusse empfängt Sie die schweizerische elektrochemische Industrie, und ich übermittle Ihnen denselben! Die Ausstellung befindet sich hier im Parterre, und ich bitte Sie, dieselbe recht zahlreich zu besuchen. (Beifall.)

Präsident: Ich möchte auch noch ein Wort des Dankes beifügen. Die Schweiz, die ein zweites Heimatland für jedermann sein kann, ist dies insbesondere für uns, weil wir uns hier auf eine Ortsgruppe stützen können. Ich glaube, es ist zum Teil auch Ihnen, Herr Professor Lorenz, zu verdanken, dass diese Ortsgruppe zur Entwicklung gelangte, und so möchte ich Ihnen bei dieser Gelegenheit für die viele Mühe, die Sie sich bei deren Gründung gegeben haben, unsern Dank aussprechen.

Ich schreite nunmehr zur Verteilung des Ehrenpreises. Ich erinnere daran, dass die vorige Hauptversammlung den Beschluss gefasst hat, den Ehrenpreis zu einem bestimmten Zwecke auszusetzen, und zwar einem Sachverständigen zum Besuch der Pariser Ausstellung zur Verfügung zu stellen, der uns über diese Ausstellung, was den elektrischen Teil betrifft, berichten könnte. Ganz besondere Anforderungen wurden an den Bewerber gestellt, indem dazu nicht nur gründliche wissenschaftliche Ausbildung, sondern auch eingehende technische und Sprachkenntnisse erforderlich waren. Um so mehr freut es mich, Herrn Dr. Quincke dazu beglückwünschen zu können, dass auf Beschluss des Ehrenrates ihm dieser Ehrenpreis zuerkannt worden ist. Ich möchte mir erlauben, das zugehörige Diplom ihm hier persönlich zu überreichen, damit er nicht nur durch seine Thätigkeit, sondern auch durch ein sichtbares Andenken an diesen Anlass erinnert wird.

Herr Dr. Quincke: Hochgeehrte Herren! Die Arbeit des elektrochemischen Technikers wie jedes technischen Chemikers ist in der Regel von den Mauern der Fabrik umschlossen, und eine Publikation seiner Arbeiten ist in den seltensten Fällen möglich. Wenn Sie nun zum ersten Male einen Techniker mit Ihrem Ehrenpreise auszeichnen, so kann er nicht wie die Herren, die ihn vor mir erhalten haben, denselben als Anerkennung für bekannt gewordene wissenschaftliche Leistungen in Anspruch nehmen. Ich darf in demselben nur einen Ansporn zu weiteren Arbeiten erblicken, indem er mir die Möglichkeit giebt, Erfahrungen und Kenntnisse zu sammeln, die für unsere Technik von Nutzen werden können. Indem ich Ihnen meinen tiefgefühlten und aufrichtigsten Dank ausspreche, möchte ich nur hoffen, dass die zweite Bedingung, die mit diesem Preise verknüpft war, das Studium der Pariser Weltausstellung, für unsere Technik mannigfache Anregungen und Früchte tragen möge.

Präsident: Wir kommen nunmehr zu unserer eigentlichen Aufgabe, indem ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Hittorf, unseren Ehrenpräsidenten, bitte, das Wort zu seinem Vortrage zu nehmen.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf-Münster:



ÜBER DIE PASSIVITÄT DER METALLE.

In der Versammlung unserer Gesellschaft in Göttingen war ich bemüht, Sie durch den Versuch davon zu überzeugen, wie die grossen Unterschiede im elektromotorischen Verhalten des Chroms nicht dadurch bedingt sein können, dass seine Oberfläche in aktivem Zustande metallisch, in inaktivem dagegen mit einem dünnen, unsichtbaren Oxydhäutchen bedeckt ist. Durch die Annahme eines solchen unwahrnehmbaren Häutchens hat man bekanntlich nach dem Vorgange Faradays die Passivität des Eisens erklärt, eine Erklärung, welche bei uns in Deutschland seit länger als einem halben Jahrhundert fast allgemein als richtig gilt, und welche ich selbst als solche früher angesehen habe.

Es konnte mir aber die grosse Aehnlichkeit, welche Chrom in dem Gesamtverhalten mit dem Eisen hat, nicht entgehen. Sie veranlasste mich, im Laufe des letzten Jahres auch dem Eisen eingehender meine Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Berücksichtigt man nur die Thatsachen, welche hier vorliegen, so kommt man bald zur Ueberzeugung, dass kein positiver Beweis für die Anwesenheit einer Oxydhaut während des passiven Zustandes erbracht worden ist. Für die Annahme einer solchen war wesentlich der Umstand bestimmend, dass, wenn die Oberfläche des Eisens metallisch ist, dann sein Verhalten einzig und ganz rätselhaft gegenüber demjenigen der anderen, damals genauer untersuchten Metalle dastand. Man beruhigte sich daher gern bei der einfachen Deutung Faradays. Heute aber, wo bei Chrom solche Unterschiede einer entschieden metallischen Oberfläche noch auffallender sich nachweisen lassen, darf dieser Umstand auf unser Urteil keinen Einfluss mehr ausüben.

Wir wollen so kurz wie möglich die elektromotorischen Verhältnisse der beiden Metalle vergleichen und sehen, worin sie übereinstimmen und untereinander abweichen.

Beide Metalle befinden sich in aktivem Zustande, wenn sie ihre niedrigste Verbindungsstufe bilden oder zur Bildung disponiert sind. Es ist dies ihr normaler Zustand. Sind ihre Oberflächenteilchen durch die zu besprechenden Verhältnisse gezwungen worden, ihn zu verlassen, so kehren sie, wie wir sehen werden, wenn diese aufhören, von selbst rascher oder langsamer in denselben zurück.

Chrom verliert den normalen Zustand, wenn es Anode in der Lösung irgend eines Elektrolyten wird. Es genügt hierzu schon der Eigenstrom, welchen eine galvanische Kombination, wie $Cr \mid Cl\,Na,\ Cr\,O_4\,H_2 \mid Pt$ oder $Cr \mid NO_3\,Na,\ Cr\,O_4\,H_2 \mid Pt$ giebt, und zwar sinkt die E. K. um so rascher, je grösser der Eigenstrom, je kleiner also der Widerstand in seiner Bahn ist. Eisen zeigt dieses Verhalten nur in den Lösungen von Sauerstoffsalzen, wie Schönbein schon feststellte, dagegen nicht in den Salzen der Haloïde *Cl*, *Br*, *J*, *F*, mit Ausnahme des Cyans.

Man kann dasselbe nachweisen, einmal, indem man die Kombination mit dem Draht eines Galvanometers von kleinem Widerstande verbindet. Die Ablenkung geht dann stetig zurück und kommt nach längerer Zeit fast auf Null, das Eisen bleibt dabei metallisch glänzend und behält sein Gewicht unverändert. Oeffnet man die Kette, so wächst die E. K. wieder. Nach etwa einer halben Stunde erhält man die erste Ablenkung zurück.

Auch das Quadrant-Elektrometer ist zum Nachweis sehr geeignet. Verbindet man die Elektroden der Kombination vor Stromschluss mit demselben, so erhält man die Ablenkung, welche dem aktiven Zustand entspricht (1,8 Volt). Lässt man aber dieselbe einige Zeit kurz geschlossen, und untersucht sogleich nach der Unterbrechung die E. K., so ist dieselbe oft kleiner als 0,1 Volt, beginnt aber alsbald zu wachsen und erreicht, wenn die Kette offen bleibt, nach etwa einer halben Stunde den ersten Wert.

Lässt man den Kurzschluss sehr lange, tagelang, dauern, wobei das Eisen unangegriffen und glänzend bleibt, so erfolgt die Rückkehr in den normalen Zustand langsamer. So verhalten sich die Kombinationen, bei welchen das Eisen in die Lösung von salpeter-, chrom- und essigsauren Salzen eintaucht. Die schwefelsauren Salze versagen bei Benutzung des Eigenstromes; das Eisen bleibt hier aktiv und löst sich proportional der Stärke und Dauer des Stromes



als SO_4Fe auf; sie verlangen einen stärkeren Strom, damit Eisen in ihnen passiv wird.

Die von selbst stets erfolgende Rückkehr der beiden Metalle aus dem passiven in den aktiven Zustand scheint mir mit der Anwesenheit eines Oxydhäutchens als Ursache unvereinbar; denn die Oxyde derselben sind unlöslich und nicht flüchtig: sie würden bleiben, und die Passivität müsste fortdauern.

Wird Eisen zur Anode eines stärkeren Stromes gemacht, welcher das Sauerstoffsalz zersetzt, so verbindet es sich nicht mit dem Anion. Eisen verhält sich hier, wie Schönbein ebenfalls bereits nachwies, wie ein edles Metall und lässt den Sauerstoff gasförmig an seiner Oberfläche entweichen, während die Flüssigkeit in der Umgebung freie Säure erhält. Dies erfolgt auch in der Lösung der schwefelsauren Salze, vorausgesetzt, dass der Strom durch das Eintauchen des Eisens unmittelbar sich schliesst.

Chrom bietet nun eine interessante und lehrreiche Modifikation dieses Verhaltens. Das Anion geht nicht an seiner Oberfläche in den freien Zustand, sondern veranlasst, wie ich Ihnen früher zeigte, die Bildung der höchsten Verbindungsstufe, der Chromsäure, entweder unmittelbar, wenn der Elektrolyt ein Sauerstoffsalz ist, oder durch Vermittlung des Lösungswassers, wie bei den Chlor- und Bromsalzen. Kann das Anion nicht die Zersetzung des Lösungswassers vermitteln, wie Jod, Schwefelcyan, so wird es frei, auch wenn es, wie Jod, mit den aktiven Chromteilchen sich verbindet.

Ich hatte schon gleich am Anfang meiner Untersuchung festgestellt, dass zur Bildung der Chromsäure fremde Energie nötig ist, dass diese aber kleiner ist, wie diejenige, welche der Uebergang des Anions in den freien Zustand erfordert. Beim Eisen hat die entsprechende Verbindungsstufe, die Eisensäure, als freie Säure bekanntlich keinen Bestand und kann sich daher nicht bilden.

Chrom wird, ohne Anode zu sein, auch passiv, durch die blosse Berührung mit den meisten flüssigen Substanzen, welche die frei gewordenen Anionen bilden, wie in den Lösungen von Chlor, Brom, starker Salpetersäure, Chromsäure, welche keine Verbindung damit eingehen. Der Zustand dauert einige Zeit fort, nachdem die Berührung aufgehört hat.

Eisen zeigt dieses Verhalten wesentlich nur gegen sehr starke Salpetersäure, welche es nicht angreift. Sinkt die Dichte der Säure unter 1,3, so wirkt sie wieder lebhaft ein. In der Nähe dieser Dichte bleibt das Eisen aber unangegriffen, wenn es in Berührung mit einem edlen Metall oder einem Superoxyd zuletzt eingetaucht wird, so dass es den Strom als Anode schliesst. Der Zustand, den Eisen in der Salpetersäure annimmt, ist aber sehr unbeständig, so dass er sogleich nach Aufhebung der Berührung aufhört. Wird die Säure noch weiter verdünnt, so lässt sich der Angriff nur dadurch verhindern, dass das Eisen zur Anode eines stärkeren Stromes gemacht wird; der Sauerstoff wird dann gasförmig abgeschieden.

Das Verhalten des Eisens gegen Salpetersäure hat früher bekanntlich am meisten Interesse erregt und zahllose Untersuchungen veranlasst.

Die einzige Thatsache, auf welche die Annahme, dass eine unsichtbare Oxydhaut die Passivität des Eisens bedinge, sich stützt, fand Schönbein an dem in der Hitze angelaufenen Metall. Die wirkliche Oxydhaut, welche hier entsteht, bleibt nicht nur in Salpetersäure, deren Dichte um 1,3 herum liegt, ungelöst, sondern wirkt auch hier wie ein Superoxyd; sie schützt die metallische Oberfläche, welche damit in Berührung zuletzt in die Säure taucht, vor dem Angriffe. Ist die Säure aber viel verdünnter, z. B. von der Dichte 1,2, so wird Oxydhaut wie Metall leicht gelöst.

Man hat nun stillschweigend angenommen, dass das angelaufene Eisen passiv sei; dies ist aber eben so wenig wie für das angelaufene Chrom der Fall. Stellt man die Kombination angelaufenes

$$Fe \mid NO_3\,Na,\; CrO_4\,H_2 \mid Pt$$

her und untersucht ihre E. K. vor Stromschluss am Elektrometer, so findet sich letztere nur unbedeutend kleiner wie diejenige, welche eine frisch abgeriebene Oberfläche giebt.

Unmöglich kann also die kleine E. K., welche das wirklich passive Eisen annimmt, von einer noch viel dünneren unsichtbaren Oxydhaut herrühren.



Der passive Zustand des Eisens, welcher langsam von selbst verschwindet, verliert sich, wie der des Chroms, fast momentan, wenn das Metall zur Kathode gemacht wird. Es genügt schon, wie Schönbein und andere fanden, die Berührung mit einem elektropositiven Metall, wie Zink. Die Berührung mit dem gasförmigen Wasserstoff hat diese Wirkung nicht, wenn er aus dem Entwicklungsgefäss so unterhalb der passiven Metalle geleitet wird, dass er beim Aufsteigen dieselben umhüllt. In statu nascendi wird er sich wahrscheinlich anders verhalten.

Ausser Eisen, das bereits bedeutend schwächer als Chrom den passiven Zustand festhält, können die ähnlichen Metalle, Nickel und Kobalt, unter denselben Verhältnissen, wie ersteres, ihn annehmen. Die Nachdauer ist aber noch geringer, und zwar am geringsten beim Kobalt. Ich würde Sie ermüden, wenn ich näher auf die Vorsichtsmaassregeln hier eingehen wollte, die zur Feststellung nötig werden. Sie werden von denselben leichter aus der gedruckten Abhandlung Kenntnis nehmen.

Gestatten Sie mir nur noch zum Schlusse meines Vortrages, Ausdruck zu geben der Befriedigung, welche ich darüber empfinde, dass ich auf schweizerischem Boden die Auffassung eines Forschers verteidigen konnte, dessen wissenschaftliches Wirken ganz dem Lande angehört, das uns so gastlich aufgenommen.

Präsident: Man könnte mit Rücksicht auf die Schlussworte des Herrn Vortragenden im Zweifel sein, ob Ihr Applaus mehr Herrn Schönbein gegolten als dem Vortragenden, und so möchte ich die Versammlung bitten, heute, wo wir eben den Verlust Bunsens bedauerten, den hohen Wert zu berücksichtigen, den wir darauf legen, jemanden aus jener klassischen Zeit persönlich anwesend zu sehen, und da wir uns eben zu Ehren Bunsens von den Sitzen erhoben haben, möchte ich Sie bitten, sich auch zu Ehren unseres verehrten Herrn Ehrenpräsidenten, Herrn Hittorf, von Ihren Sitzen zu erheben. (Die Versammlung erhebt sich unter lebhaften Beifallskundgebungen.)

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf: Gestatten Sie mir zu bemerken, dass das Vorgehen unseres Herrn Präsidenten der Ordnung nicht entspricht. Wir dürfen uns nur zu Ehren der heimgegangenen verdienten Kollegen einen derartigen Applaus gestatten, nicht der lebenden. Uebrigens danke ich Ihnen sehr verbindlich.

Präsident: Meldet sich zum Vortrag des Herrn Prof. Hittorf jemand zum Wort?

Herr Ingenieur Liebenow-Berlin: Ich möchte zur Stütze der Ansicht des Herrn Geheimrat Dr. Hittorf noch ein weiteres Beispiel hinzufügen, das ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Strasser veröffentlicht habe. Das Eisen ist nicht nur im stande, als Anode, ohne gelöst zu werden, Sauerstoff in passivem Zustande zu entwickeln, sondern es hat auch sonst ähnliche Eigenschaften wie das Chrom. Es kann nämlich in Eisensäure übergehen, sobald wir uns nicht einer wässerigen Lösung, sondern eines geschmolzenen Alkalis als Elektrolyten bedienen. Herr Dr. Strasser und ich hatten es seiner Zeit übernommen, das bekannte Jacques-Element zu studieren, weil in Amerika grosse Hoffnungen darauf gesetzt wurden, dass mit Hilfe dieses Elementes Arbeit direkt aus der Kohle gewonnen werden könne. Wir kamen, wie ich beiläufig bemerken will, übrigens zu dem Schlusse, dass dies praktisch doch nicht durchführbar sei. Das Alkali geht nämlich bei diesem Prozess in kohlensaures Alkali über, wodurch das Element unwirksam wird, und es giebt wohl keinen hinreichend einfachen und billigen Weg, die Kohlensäure immer wieder fortzuschaffen. Bei dieser Gelegenheit studierten wir verschiedene Metalle in Bezug auf ihre elektromotorischen Verhältnisse, zunächst Eisen, dann Nickel, schliesslich auch Silber und Kupfer. Wir fanden, dass sämtliche Metalle sowohl aktiv als passiv in dem geschmolzenen Alkali sein können, und zwar trat jedesmal nach einiger Zeit, wenn der Sauerstoff der Luft genügend eingewirkt hatte, der passive Zustand ein. Hierbei ging die Farbe des Alkalis, wenn wir Eisen eintauchten, in ein schmutziges Rotbraun über, offenbar, weil sich Eisensäure bildete. Ich habe schon damals die Vermutung ausgesprochen, dass dieser passive Zustand ein viel allgemeinerer sei, als man bisher angenommen hatte, weil sogar das Silber ihn zeigt, und ich war vollständig der Meinung,

dass unmöglich eine Oxydhaut die Ursache des passiven Zustandes sein könnte.

Gestatten Sie mir bei dieser Gelegenheit noch auf ein besonderes Metall hinzuweisen, welches mir als Akkumulatorenbauer speziell am Herzen liegt, nämlich das Blei. Ich vermute, dass das Blei in der Schwefelsäure ebenfalls einen aktiven und einen passiven Zustand hat; denn wenn Sie meinen sollten, das Superoxyd bedecke auf der positiven Platte das darunter liegende Blei dermaassen, dass die Schwefelsäure nicht mehr an das Blei herankomme und so kein geschlossenes Element gebildet werde, so muss ich dem widersprechen. Sobald Sie nämlich der Schwefelsäure etwas Salzsäure oder dergl. hinzufügen, so werden Sie finden, dass sofort eine viel kräftigere Einwirkung auf den Bleikern eintritt als vorher. Man könnte annehmen, dass vielleicht die kleinen Chlorionen die Superoxydschicht leichter zu durchdringen vermöchten. Aber auch die Essigsäure leistet denselben Dienst. Ausserdem können Sie dadurch, dass Sie die Schwefelsäure weiter mit Wasser verdünnen und so die HSO_4-Ionen vermehren, ebenfalls einen grösseren Angriff erzielen. Umgekehrt hört, wenn Sie der Schwefelsäure Salpetersäure zusetzen, die das Blei angreift, jede Wirkung der Salpetersäure auf das Blei auf, sobald Sie die Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade konzentrieren. Das Blei wird offenbar passiv und hält sich an der positiven Elektrode auf diese Weise in Kontakt mit dem Superoxyd, ohne angegriffen zu werden.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf: Gestatten Sie mir einige Bemerkungen zur Mitteilung des Herrn Vorredners. Was über das geschmolzene Kali bemerkt wurde, gilt auch für die Lösung desselben und war schon Schönbein bekannt. Ich habe die kaustischen Alkalien zu den Sauerstoffsalzen gerechnet und darum sie nicht speziell hervorgehoben. Es ist auch bekannt, dass bei sehr konzentrierter Kalilösung, wenn Eisen als Anode dient und die Temperatur niedrig gehalten wird, sich eisensaures Kali bildet, wie schon Poggendorff und englische Chemiker gefunden haben.

Die Bemerkung über den Akkumulator erinnert mich an etwas, was ich in dem Aufsatze, der über das von mir vorgetragene Thema bereits in der physikalisch-chemischen Zeitschrift gedruckt, aber wahrscheinlich noch nicht ausgegeben ist, auch erwähnt habe. Die Verhältnisse des Bleies und des Silbers in der Weise, wie sie vom Herrn Vorredner besprochen wurden, sind daselbst beschrieben. Ich habe ausgeführt, dass, wenn wir Silber als Anode benutzen in der Lösung eines schwefelsauren Salzes, z. B. schwefelsauren Natrons, beim Schliessen des Stromes zuerst als Trübung schwefelsaures Silber entsteht, das bekannte schwer lösliche Salz, das in der Natronlösung noch schwerer löslich zu sein scheint. Diese Bildung, die das aktive Silber vollzieht, nimmt ab und hört allmählich auf. Wenn man dann die Silberanode an eine Stelle der Lösung bringt, wo noch kein Silbersalz ist, so sieht man keine Salzbildung mehr, und wenn man etwas wartet, wird das Silber schwarz. Der Sauerstoff, welcher sich entwickelt, bildet jetzt Superoxyd, und sobald die Oberfläche des Silbers ganz damit bedeckt ist, entwickelt er sich als Gas. Die nämliche Erscheinung zeigt das Blei. Ich habe in meinem Aufsatz bemerkt — die Arbeit des Herrn Vorredners war mir nicht gegenwärtig — dass, wenn man das Silber gegen Blei vertauscht und statt des schwefelsauren Natriums freie Schwefelsäure nimmt, man zunächst schwer lösliches schwefelsaures Blei erhält. Wartet man etwas, so nimmt die Bildung ab, und man sieht, wie sich das Blei braun färbt, also das Superoxyd sich bildet, ein Vorgang, der sicher für den Akkumulatorenprozess, wie vom Herrn Vorredner betont worden ist, von Bedeutung sein muss.

Herr Prof. Dr. Haber-Karlsruhe: Ich möchte nur sagen, dass ich zu den Ausführungen des Herrn Geheimrat noch einiges zu bemerken hätte, da ich aber später noch das Wort ergreifen werde, möchte ich mir meine Bemerkungen bis dahin vorbehalten.

Präsident: Ich erteile nunmehr das Wort Herrn Ingenieur Oskar von Miller zu seinem Vortrage.

Herr Oskar von Miller-München:



DIE VERWERTUNG VON WASSERKRÄFTEN FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZWECKE.

Bekanntlich ist die Beschaffung grosser billiger Betriebskräfte und die richtige Auswahl unter den verschiedenen Arten derselben für die Elektrochemie von der allergrössten Bedeutung geworden.

Eine besonders wichtige Rolle unter den gebräuchlichen Kraftquellen spielen die Wasserkräfte, wie dies am deutlichsten schon daraus hervorgeht, dass von deutschen, österreichischen und schweizer Firmen in den letzten Jahren gegen 200000 Pferdekräfte für elektrochemische Betriebe ausgeführt worden sind. Trotz dieser ausserordentlichen Verbreitung der Wasserkraftanlagen gehen die Ansichten über den Wert derselben noch sehr weit auseinander, denn während die einen wegen der immer steigenden Kohlenpreise, wegen der vermeintlichen Gefahr der vollständigen Erschöpfung der Bergwerke für Wasserkräfte ausserordentlich schwärmen, wollen andere wegen der wechselnden Wassermengen, wegen Eisganges u. s. w., oder wegen des Gebundenseins an einen oft ungünstig gelegenen Ort von Wasserkräften überhaupt nichts wissen. Die richtige Ansicht liegt natürlich in der Mitte.

Man muss ohne Vorurteil rechnerisch prüfen, unter welchen Umständen eine Wasserkraft, unter welchen Umständen eine Dampfkraft, unter welchen eine Gaskraftanlage die meisten Vorteile bietet. Der Vergleich ist allerdings schwierig, denn gerade für die Kosten einer Wasserkraft, die sich mit der Grösse derselben, mit der Gefällshöhe, mit der Zeitdauer der Ausnutzung sehr wesentlich ändern, lassen sich nur schwer bestimmte, für eine grössere Anzahl von Fällen gültige Zahlen angeben. Die Aufgabe wird jedoch erleichtert, wenn man die Kosten der Wasserkräfte für einen bestimmten Industriezweig, z. B. für die elektrochemische Grossindustrie, in Betracht zieht. Man hat hierbei erstens mit einer festgegebenen Ausnutzungsdauer der Kraft zu rechnen, da die betreffenden Werke gewöhnlich das ganze Jahr hindurch ununterbrochen im Betriebe sind, man hat es ferner in der Regel mit Kräften von mehreren Tausend Pferdestärken zu thun, für welche sich die Vergleichszahlen in gewissen Leistungsgrenzen ziemlich proportional ändern, und man kann den Vergleich auf besonders günstige Wasserkräfte beschränken, da nur diese mit den in letzter Zeit für grosse Leistungen so überaus verbesserten Dampf- und Gaskraftanlagen konkurrieren können.

In diesem Sinne besonders günstige Wasserkraftanlagen sind solche, bei welchen mit einem nicht allzu langen Kanal ein hohes Gefälle, wenn auch für verhältnismässig geringe Wassermengen, ausgebaut werden kann. Bekanntlich wird die Leistung einer Wasserkraft durch das Produkt aus Wassermenge und Gefällshöhe bestimmt; man erhält die gleiche Leistung von 1000 Pferdestärken, ob 50 cbm 2 m, oder 2 cbm 50 m hoch herunterfallen. Selbstverständlich werden jedoch Kanäle, Rohre, Schützen, Turbinen u. s. f. für geringere Wassermenge und hohe Gefälle wegen der bedeutend kleineren Querschnitte billiger, und es werden daher im allgemeinen die Wasserkräfte in den Bergen mit hohen Gefällen billiger auszubauen sein, als die in ebeneren Gegenden. Ich möchte deshalb für den Vergleich der verschiedenen Betriebskräfte eine Wasserkraftanlage von ca. 80 m Gefälle wählen, wie eine solche unter meiner Leitung, z. B. an der Sill bei Matrei, durch den Bauunternehmer Herrn Ingenieur Richl zur Ausführung kam.

Bevor ich auf die wichtigste Frage, nämlich die Kostenfrage näher eingehe, möchte ich ganz kurz die technischen Einrichtungen eines solchen Werkes an Hand der nebenstehenden Fig. 68 erläutern, um zu zeigen, welche Forderungen an eine solche Anlage zu stellen sind, wenn dieselbe den Bedingungen eines in jedes Hinsicht vollkommenen und sicheren Werkes entsprechen soll.

Für jede Wasserkraftanlage ist zunächst ein Wehr *W* erforderlich, durch welches das Wasser aufgestaut und dem Werkkanal zugeführt wird. Da dasselbe bei Hochwasser den stärksten Angriffen und leicht auch einer Unterspülung ausgesetzt ist, muss hier in erster Linie auf eine solide Ausführung des Wehrkörpers und des Sturzbettes Bedacht genommen werden. Neben dem Wehr wird in der Regel eine Hochwasserschütze *H* angeordnet, welche bei Hochwasser geöffnet wird, einerseits um einen allzu grossen Rückstau zu verhindern,



anderseits um das vom Hochwasser mitgerissene grobe Gerölle abzuführen. An das Wehr ist der Werkkanal K angebaut, der als offenes Gerinne, als überdeckter Cementkanal oder als Tunnel mit einem sehr geringen Gefälle von 1 bis 2 $^0/_{00}$ das Wasser bis zu einem Reservoir R leitet, von dem aus sodann die steil abfallenden Rohrleitungen L beginnen. Statt der letzteren kann auch, wie z. B. bei den Etschwerken, ein Felsschacht senkrecht hinunter getrieben werden, an welchen dann die erheblich kürzeren, eisernen Leitungen sich anschliessen.

Sehr wichtig für den ungestörten Betrieb und die Erhaltung der Turbinen ist es, das Wasser auf seinem Laufe vom Wehr bis zur Verwendungsstelle von allen mitgeführten Unreinigkeiten, wie Laub, Holz, Eis, Kies, Sand, zu befreien. Hierzu dienen zunächst die sogen. Rechen r, wobei es sehr wünschenswert ist, dass nicht einer, sondern mehrere, z. B. drei Rechen, mit allmählich immer enger werdender Stegweite angebracht werden, so dass trotz der engen Zwischenräume des letzten Rechens durch die abgestufte Verengung ein plötzliches Verstopfen desselben verhindert wird. Zur Reinigung des Wassers dienen ferner sogenannte Sand- oder Kiesfänge S, welche zweckmässig derart angebracht werden, dass das Wasser auf einer entsprechend langen Strecke infolge allmählicher Vertiefung der Kanalsohle immer langsamer fliesst, und der mitgeführte Sand dadurch zu Boden sinkt. Das Gebrauchswasser wird diesen Sandfängen sodann in den oberen Schichten entnommen, während der zu Boden gesunkene Sand und Kies durch einen Leerschuss LS nach dem

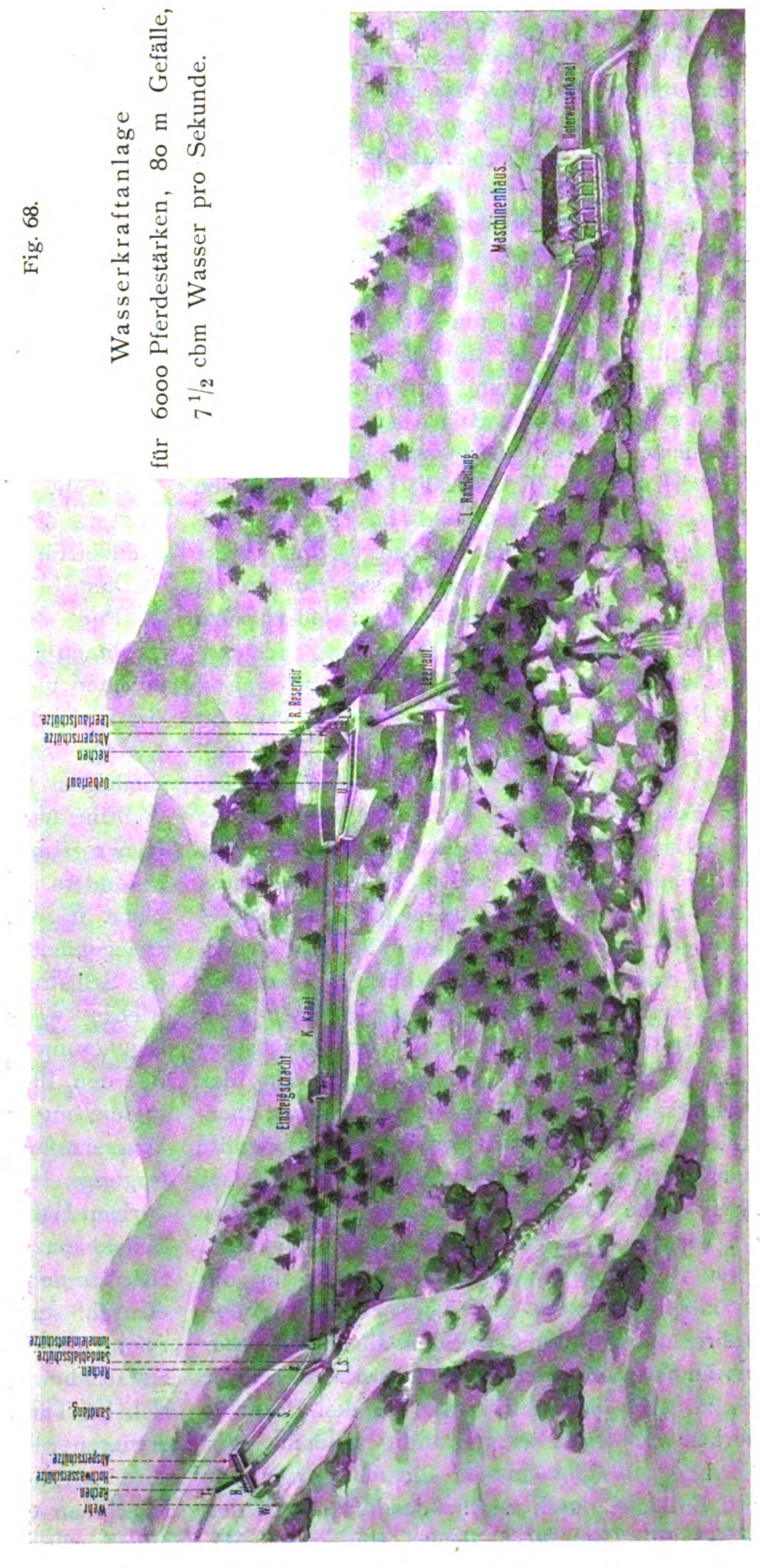


Fig. 68. Wasserkraftanlage für 6000 Pferdestärken, 80 m Gefälle, $7\frac{1}{2}$ cbm Wasser pro Sekunde.

alten Flussbett zurückgeführt wird. Bei den Brennerwerken sind zwei derartige Sandfänge und Leerschüsse, einer unmittelbar am Wehr, der andere im Reservoir, angeordnet. Zur Entnahme des Nutzwassers und Beseitigung der Verunreinigungen sollen zweiteilige Schützen verwendet werden, welche so gesenkt und gehoben werden können, dass man das Wasser entweder von der oberen oder unteren Schicht entnehmen kann. Bringt das Wasser im Kanal und Sandfang Kies oder sonstige schwere Unreinigkeiten mit sich, so öffnet man bei der Leerlaufschütze *LS* den unteren Teil an der Sohle, während man bei der Einlaufschütze zum Kanal den oberen Teil senkt und so das Nutzwasser dem Wasserspiegel entnimmt; hat man dagegen Eis, schwimmendes Holz oder dergleichen im Kanal, so wird man die Leerlaufschütze unter den Wasserspiegel senken und die Kanaleinlaufschütze an der Sohle heben. Durch diese Mittel ist es möglich, das Wasser so rein zu erhalten, dass Betriebsstörungen oder allzu rasche Abnützungen der Turbinen, Schieber u. s. w. vermieden werden. Wichtig ist es auch, die Druckhöhe des Wassers möglichst konstant zu halten, das heisst, das Niveau im Kanal, bezw. Reservoir ohne momentanes Eingreifen des Schleusenwärters auf stets gleicher Höhe zu halten, auch dann, wenn entweder im Fluss das Wasser plötzlich steigt, oder der Zufluss des Wassers zu den Turbinen plötzlich geöffnet oder geschlossen wird. Diesem Zwecke dienen neben einer entsprechend reichlichen Bemessung des Reservoirs die sogenannten Ueberaich- oder Ueberlaufkanten *U*, welche so lang sein müssen, dass schon bei einer geringen Erhöhung des Wasserspiegels das überschüssige Wasser überlaufen und zum alten Flussbett zurückgeführt werden kann. Bei den Brennerwerken sind zwei solche Ueberlaufkanten, eine unmittelbar am Wehr, die andere im Reservoir, eingebaut. Vom Reservoir gelangt das Wasser in die in möglichst frostfreier Tiefe zu verlegenden Rohre, deren Wandstärke, dem allmählich höher werdenden Druck entsprechend, vom Reservoir bis zu den Turbinen, z. B. bei den Brennerwerken von 8 bis 16 mm, stetig zunimmt. An die Rohre schliessen sich die Absperrschieber und Einläufe, durch welche das Wasser zu den Leit- und Laufrädern der Turbinen gelangt, durch dieselben wird, wie allgemein bekannt, die lebendige Kraft des Wassers in einem System zahlreicher, gekrümmter Schaufeln in mechanische Arbeit umgewandelt, während das Wasser, nachdem es seine lebendige Kraft abgegeben hat, durch den Unterwasserkanal dem Flusse wieder zugeführt wird. Die Turbinen können mit horizontaler Welle, wie bei den Brennerwerken, oder auch mit vertikaler Welle angeordnet werden. Wenn die elektrischen Maschinen direkt auf die Turbinenwelle aufgesetzt werden, verdient die horizontale Wellenanordnung wegen der leichteren Lagerung den Vorzug. Die Tourenzahl der Turbinen ist bei höheren Gefällen so gross, dass es fast immer möglich ist, die elektrischen Maschinen direkt auf die Turbinenwellen aufzusetzen, wodurch die Kosten, Arbeitsverluste, Geräusche u. s. w., die ein indirekter Antrieb durch Zahnradübertragung häufig mit sich bringt, vermieden werden.

Für die automatische Regulierung der Turbinen bestehen zahlreiche Systeme, von welchen mehrere ganz gut funktionieren, zumal die Turbinen mit hohem Gefälle im allgemeinen leichter zu regulieren sind, als solche mit niedrigem Gefälle.

Eine automatische Regulierung erfordert aber immer ziemlich hohe Kosten, häufig sehr klares, besonders gereinigtes Druckwasser, und sie bietet in den meisten Fällen auch sehr leicht Gelegenheit zu Störungen. Wenn man daher die Selbstregulierung ohne Schädigung des Betriebes weglassen und durch eine Handregulierung ersetzen kann, ist dies vorzuziehen. Bei den Brennerwerken ist eine solche Handregulierung zum Oeffnen und Schliessen des Wasserzuflusses mit Hilfe hydraulischer Uebertragung eingerichtet, und sind die hierzu gehörigen Hähne für jede Turbine unmittelbar am Schaltbrett angebracht, eine Anordnung, die sich für den Betrieb, selbst von Carbidfabriken, die sehr starke Belastungsschwankungen hervorrufen, als vollkommen ausreichend und überaus einfach bewährt hat. Als sehr zweckmässig hat sich bei Turbinenanlagen auch eine Regulierung erwiesen, bei welcher die Arbeitsleistung der Turbinen bei Minderbelastung der elektrischen Maschinen durch einen im Maschinenhaus selbst angebrachten und vom Schaltbrett aus einzu-

schaltenden Rheostat konstant erhalten wird. Erwähnen möchte ich auch noch, dass die bei Turbinenanlagen häufig gefürchtete Eisbildung, die namentlich dadurch entsteht, dass die eisernen Turbinenteile die Kälte der umgebenden Luft sehr leicht aufnehmen und so das von ihnen eingeschlossene Wasser selbst zum Gefrieren bringen, sehr leicht dadurch vermieden werden kann, dass eine kleine Quelle, oder mit Hilfe schwacher Pumpen wärmeres Grundwasser auf die Turbinen geleitet wird.

stärken leistet, wie dies z. B. bei den Etschwerken in Meran thatsächlich der Fall ist, die bei 71 m Gefälle im Minimum über 8,5 cbm Wasser pro Sekunde verfügen.

In Rubrik II ist eine Wasserkraft mit Dampfreserve vorausgesetzt. Hier sollen fünf Turbinen von je 1200 Pferdestärken zur Aufstellung kommen, ausserdem aber zu Reserve zwei Dampfmaschinen à 1200 Pferdestärken Verwendung finden, in der Annahme, dass die Wasserkraft nur acht Monate hindurch 6000

Turbinenanlage für 6000 Pferdestärken.

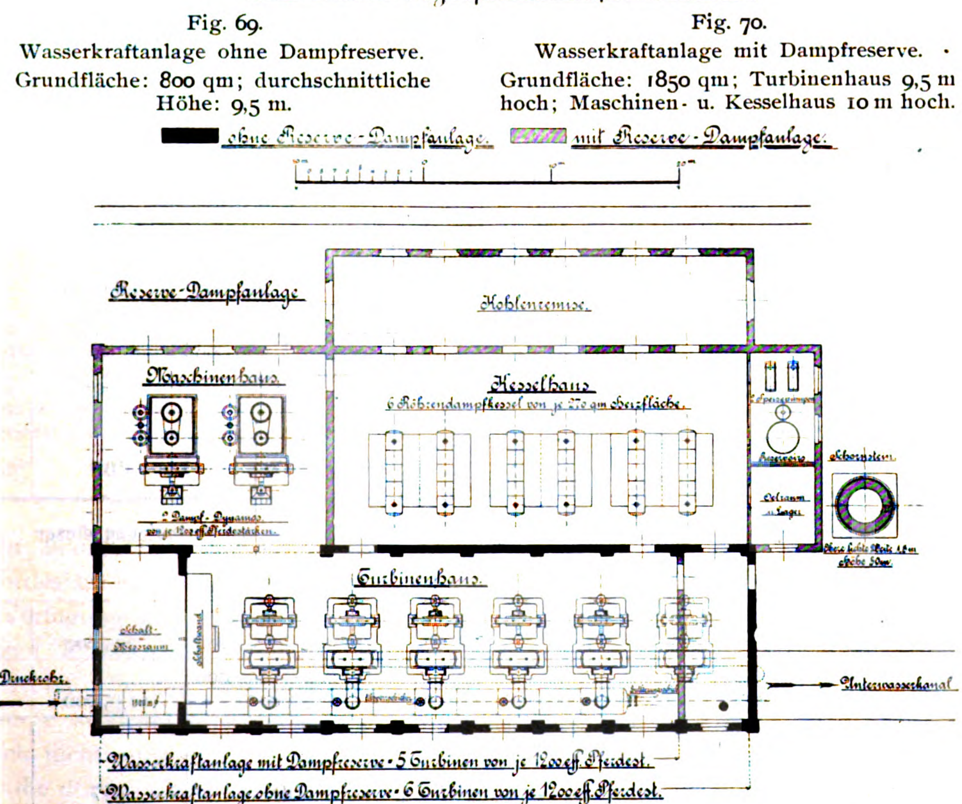


Fig. 69. Wasserkraftanlage ohne Dampfreserve. Grundfläche: 800 qm; durchschnittliche Höhe: 9,5 m.

Fig. 70. Wasserkraftanlage mit Dampfreserve. Grundfläche: 1850 qm; Turbinenhaus 9,5 m hoch; Maschinen- u. Kesselhaus 10 m hoch.

Ich beschränke die Beschreibung der Wasserkraftanlagen auf diese kurzen Bemerkungen und möchte nunmehr vergleichende Kostenberechnungen über verschiedene, für die elektrochemische Industrie in Betracht kommende Betriebskräfte mitteilen, welche in den vorliegenden Tabellen zusammengestellt sind.

In Rubrik I derselben ist eine Wasserkraft, wie vorbeschrieben, mit sechs Turbinen à 1200 Pferdestärken, von welchen eine als Reserve dient, in der Anordnung, die Fig. 69 zeigt, angenommen, wobei vorausgesetzt ist, dass die Wasserkraft das ganze Jahr 6000 Pferdestärken liefert, während sie in der Zeit zweier Monate wegen zu geringer Wassermenge nur 4800 und während der restlichen zwei Monate nur 3600 Pferdestärken abzugeben vermag, so dass eine Dampfmaschine 1200 Pferdestärken vier Monate lang und eine Dampfmaschine dieselbe Leistung zwei Monate hindurch abzugeben hätte. Die Disposition einer solchen Anlage ist aus obenstehendem Plan Fig. 70 ersichtlich. Einer derartigen Kraftquelle entsprechen zahlreiche Wasserkraftanlagen, welche nicht die Minimalwassermenge, sondern das Mittelwasser ausnutzen, wie z. B. die Brenner-

Tabelle I.

Anlagekosten für 6000 effektive Pferdestärken.

	I. 5 Turbinen je 1200 PS 1 Reserve-Turbine 1200 PS Mk.	II. 5 Turbinen je 1200 PS + 2 Reserve-Dampfmaschinen je 1200 PS Mk.	III. 4 Dampfmasch. je 1500 PS 1 Reserve-Dampfmaschine 1500 PS Mk.	IV. 6 Gichtgasmotoren je 1000 PS 1 Reserve-Motor von 1000 PS Mk.
A. Kosten der Kraft an der Welle der Antriebsmotoren.				
1. Grunderwerb, Wasserrechte und Vorarbeiten Summe 1	100 000	100 000 + 10 000	50 000	50 000
2. Bauarbeiten:				
a) Maschinenhaus inkl. Maschinenfundamente, Laufkran, Kesseleinmauerung, Schornstein und Wasserbeschaffung	130 000	110 000 + 130 000	400 000	510 000
b) Wehre, Reservoire inkl. Schützen und Rechen	500 000	480 000 —	—	—
c) Kanäle, Tunnels und Hauptrohrleitung . . .	570 000	560 000 —	—	—
Summe 2	1 200 000	1 150 000 + 130 000	400 000	510 000
3. Maschinenanlage:				
a) Turbinen inkl. Anschlussrohren und Schiebern, bezw. Dampfmaschinen, bezw. Gasmotoren . .	300 000	250 000 + 225 000	690 000	1 030 000
b) Dampfkessel inkl. Pumpen, Wasserreiniger, Rohrleitung und Kohlentransportanlagen, bezw. Reinigungsanlage, Gasometer, Pumpen und Rohrleitung für die Gasmotoren	—	— 215 000	660 000	330 000
Summe 3	300 000	250 000 + 440 000	1 350 000	1 360 000
Anlagekosten bis einschl. Motorwelle Summe 1 + 2 + 3 = Summe a	1 600 000	1 500 000 + 580 000 2 080 000	1 800 000	1 920 000
Verfügbare Leistung an der Welle der Antriebsmotoren 6000 eff. PS. Anlagekosten pro eff. PS. $\frac{\text{Summe a}}{6000}$	**267**	**347**	**300**	**320**
B. Umwandlung der mechanischen Leistung in elektrische Energie und Ausnutzung dieser an Ort und Stelle.				
4. Dynamos, Verbindungsleitungen und Schaltanlage Summe 4	315 000	315 000 + 60 000	335 000	315 000
Anlagekosten bis einschl. Schaltbrett Summe a + 4 = Summe b	1 915 000	1 815 000 + 640 000 2 455 000	2 135 000	2 235 000
Verfügbare elektrische Leistung am Schaltbrett $6000 \times 0{,}683 = 4100$ KW. Anlagekosten pro Kilowatt am Schaltbrett $\frac{\text{Summe b}}{4100}$	**467**	**599**	**517**	**545**
C. Uebertragung der mechanischen Energie (Kraftübertragung) auf 10 km Entfernung mittels Primärdynamos, Fernleitung für 10000 Volt und Sekundärmaschinen in der Unterstation. Gesamtverlust der Kraftübertragung 20%.				
a) Elektrische Einrichtung der Primärstation, Dynamos und Zubehör laut Summe 4	315 000	375 000	335 000	315 000
b) Fernleitung, Kabel für 10000 Volt	240 000	240 000	240 000	240 000
c) Sekundärmaschinen und Schaltanlage in der Unterstation	265 000	265 000	265 000	265 000
Anlagekosten der Kraftübertragung Summe 5	820 000	880 000	840 000	820 000
Anlagekosten bis einschl. Welle der Sekundärmaschine Summe a + 5 = Summe c	2 420 000	2 960 000	2 640 000	2 740 000
Verfügbare mechanische Leistung an der Welle der Sekundärmaschinen $6000 \times 0{,}80 = 4800$ eff. PS Anlagekosten pro übertragene Pferdestärke $\frac{\text{Summe c}}{4800}$	**504**	**617**	**550**	**571**

	I. 5 Turbinen je 1200 PS 1 Reserve-Turbine 1200 PS Mk.	II. 5 Turbinen je 1200 PS · 2 Reserve-Dampfmaschinen je 1200 PS Mk.	III. 4 Dampfmasch. je 1500 PS 1 Reserve-Dampfmaschine 1500 PS Mk.	IV. 6 Gichtgasmotoren je 1000 PS 1 Reserve-Motor von 1000 PS Mk.
D bis E. Uebertragung der elektrischen Energie (Stromübertrag) auf 10 km Entfernung und Verwendung derselben in einer Unterstation.				
D. Als Wechselstrom, Gesamtverlust der Uebertragung und Transformierung auf niedrig gespannten Wechselstrom 8 %.				
a) Kabelleitung für 10000 Volt (5 % Verlust) . . .	240 000	240 000	240 000	240 000
b) Transformatoren und Schaltanlage in der Unterstation (3 % Verlust)	120 000	120 000	120 000	120 000
Anlagekosten der Stromübertragung Summe 6	360 000	360 000	360 000	360 000
Anlagekosten bis einschl. Schaltbrett der Sekundärstation Summe b + 6 = Summe d	2 275 000	2 815 000	2 495 000	2 595 000
Verfügbare Wechselstromleistung in der Sekundärstation $4100 \times 0{,}92 = 3770$ KW. Gesamtanlagekosten pro übertragenes Kilowatt Wechselstrom $\frac{\text{Summe d}}{3770}$	603	746	660	688
E. Uebertragung mittels Wechselstroms, Verwendung von Gleichstrom, Gesamtverlust der Uebertragung und Umformung in Gleichstrom 23 %.				
a) Kabelleitung für 10000 Volt (5 % Verlust) . . .	240 000	240 000	240 000	240 000
b) Sekundärmaschinen, Gleichstromdynamos nebst Zubehör in der Unterstation (18 % Verlust) . .	530 000	530 000	530 000	530 000
Summe 7	770 000	770 000	770 000	770 000
Anlagekosten bis einschl. Gleichstrom-Schaltbrett der Sekundärstation Summe b + 7 = Summe e	2 685 000	3 225 000	2 905 000	3 005 000
Verfügbare Gleichstromleistung in der Sekundärstation $7100 \times 0{,}77 = 3160$ KW. Gesamtanlagekosten pro übertragenes Kilowatt Gleichstrom $\frac{\text{Summe e}}{3160}$	850	1022	920	952

werke, denen thatsächlich die Normalleistung von 6000 Pferdestärken nur während ca. acht Monaten zur Verfügung steht, während sie in vier Monaten wegen Wassermangels um ca. 20 bis 40 % reduziert ist. In den Brennerwerken ist die Dampfreserve, wiewohl vorgesehen, zur Zeit allerdings noch nicht aufgestellt, da die Hauptkonsumentin, die dortige Carbidfabrik, ihren Betrieb den wechselnden Leistungen der Wasserkraft leicht anpassen kann, wie dies in der elektrochemischen Industrie häufig vorkommen dürfte.

Rubrik III enthält die Kosten einer reinen Dampfanlage. Es ist auch hierbei angenommen, dass 6000 Pferdestärken, und zwar durch fünf Einheiten von je 1500 Pferdestärken, von denen eine als Reserve dient, zu leisten sind, und es sollen 16 Röhrenkessel von je 325 qm Heizfläche, von denen nötigenfalls vier als Reserve dienen, den erforderlichen Dampf erzeugen. Röhrenkessel wurden gewählt, nicht weil dieselben für elektrochemische Betriebe als die speziell zweckmässigsten angesehen wurden, sondern weil ich für die Gesamtanlage den geringstmöglichen Kostenaufwand in Rechnung ziehen wollte. Die Disposition ist aus der Fig. 71 ersichtlich; sie entspricht den bei grossen Elektrizitätswerken üblichen und bekannten Einrichtungen, wie sie sich nach langjährigen Erfahrungen für elektrische Betriebe von mehreren Tausend Pferdestärken in Frankfurt, Nürnberg, Strassburg, Berlin u. s. w. als zweckmässig erwiesen haben.

In der IV. Rubrik endlich ist eine Gichtgasanlage von gleicher Leistung in Vergleich gezogen, wie eine solche im Anschluss an ein Kokswerk oder an eine Hochofenanlage von ca. 400 Tonnen täglicher Eisenerzeugung gebaut werden könnte, wobei vorausgesetzt ist, dass 65 % der erzeugten Gichtgase für die Winderhitzung, den Antrieb der Gebläsemaschinen, Pumpen u. s. w. vom Hochofenwerk selbst wieder verwendet werden, während 35 % für die elektrochemische Industrie abgegeben werden.

Tabelle II.

Betriebskosten für 6000 effektive Pferdestärken.

		I. 5 Turbinen je 1200 PS, 1 Reserve-Turbine 1200 PS	II. 5 Turbinen je 1200 PS · 2 Reserve-Dampfmaschinen je 1200 PS			III. 4 Dampfmasch. je 1500 PS, 1 Reservemaschine 1500 PS			IV. 6 Gichtgasmotore je 1000 PS, 1 Reserve-Motor 1000 PS		
A. Betriebskosten an der Welle der Antriebsmaschinen.											
1. Kapitalzins. 4 %₀ von Summe a, Abschreibung u. Reparat., Bauten 1½ %, Maschinen 10 %, bezw. 6 %	Mk.	112 000	102 050 + 51 550			213 000			220 450		
2. Schmier- und Putzmaterial	"	12 000	11 000 + 7 500			45 000			55 000		
3. Bedienung	"	10 800	10 800 + 3 900			21 600			18 600		
Betriebskosten an der Welle der Antriebsmotoren exkl. Kosten für Kohle, bezw. Gas Summe A	"	134 800	123 850 + 62 950 = 186 800			279 600			294 050		
Jährl. Leistg. 46000000 eff. PS-Stund., daher Betriebskosten exkl. Kohle, bezw. Gas an d. Welle der Antriebsmaschinen $\frac{\text{Summe A}}{46\,000\,000} \times 100$	Pfg.	0,29	41,4 Million. PS-Stunden à 0,24 · 4,6 Million. PS-Stunden à [1,37] · [0,41]			0,61			0,65		
Kohlenpreis pro kg, bezw. Gaspreis pro cbm	Pfg.	—	2	3	4	0,5	1	1,5	0,1	0,2	0,3
4. Kohlen-, bezw. Gaskosten pro PS-St.: 1 PS-St. verbraucht 1 kg Kohle, bezw. 3,5 cbm Gas	Pfg.	—	0,20	0,30	0,40	0,50	1,00	1,50	0,35	0,70	1,05
Gesamt-Betriebskosten pro eff. PS-Stunde an der Welle der Antriebsmaschinen	Pfg.	**0,29**	**0,61**	**0,71**	**0,81**	**1,11**	**1,61**	**2,11**	**1,00**	**1,35**	**1,70**
B. Umwandlung der mechanischen Leistung in elektrische Energie und Ausnutzung dieser an Ort und Stelle.											
1. Kapitalzins., Abschreib. u. Reparat. der elektr. Maschin. u. Apparate (4 + 10 % v. Summe 4)	Mk.	44 100	52 500			46 900			44 100		
2. Schmier- und Putzmat. für d. elektr. Maschinen	"	3 000	3 000			3 000			3 000		
3. Bedienung der elektrischen Maschinen	"	5 000	5 000			5 000			5 000		
Betriebskosten der Umwandlung in elektrische Energie Summe IV	"	52 100	60 500			54 900			52 100		
Betriebskosten am Schaltbrett exkl. Kosten für Kohle, bezw. Gas Summe A + IV = Summe B	Mk.	186 900	247 300			334 500			346 150		
Jährl. elektr. Leist. am Schaltbr. 46000000 × 0,683 = 31500000 KW-St., daher Betriebskost. pro KW-St. am Schaltbrett $\frac{\text{Summe B}}{31\,500\,000} \times 100$	Pfg.	0,59	[0,79]			1,06			1,10		
4. Kohlen-, bezw. Gaskosten pro KW-St. 1 KW-Stunde verbraucht $\frac{1}{0{,}683} = 1{,}46$ kg Kohle, bezw. $\frac{3{,}5}{0{,}683} = 5{,}1$ cbm Gas	Pfg.	—	0,29	0,44	0,58	0,73	1,46	2,19	0,51	1,02	1,53
Gesamt-Betriebskosten pro KW-Stunde am Schaltbrett	Pfg.	**0,59**	**1,08**	**1,23**	**1,37**	**1,79**	**2.52**	**3,25**	**1,61**	**2,12**	**2,63**
C. Uebertragung der mechanischen Energie auf 10 km Entfernung mittels Primärdynamos. Fernleitung für 10000 Volt und Elektromotoren in der Unterstation. Gesamtverlust der Kraftübertragung 20 %.											
1. Kapitalzins. 4 %, Abschreib. und Reparat. für Maschinen 10 %, Leitung 3 % a) Für die elektrische Einrichtung der Primärstation und der Unterstation	Mk.	81 200	89 600			84 000			81 200		
b) Für die Linie	"	16 800	16 800			16 800			16 800		
2. Schmier- und Putzmaterial für die elektrische Einrichtung der Primärstation und Unterstation	"	5 000	5 000			5 000			5 000		
3. Bedienung in der Primärstation und Unterstation	"	7 000	9 000			9 000			9 000		
Betriebskosten der Kraftübertragung Summe V	"	112 000	120 400			114 800			112 000		
Betriebskosten an der Welle der Sekundärmaschinen exkl. Kosten für Kohle, bezw. Gas Summe A + V = Summe C	Mk.	246 800	307 200			394 400			406 050		
Jährl. übertrag. Leist. an d. Welle d. Sekundärmasch. 46000000 × 0,80 = 36800000 PS-St., daher Kosten pro übertrag. PS-St. exkl. Kohle, bezw. Gas $\frac{\text{Summe C}}{36\,800\,000} \times 100$	Pfg.	0,65	[0,83]			1,07			1,11		

		I.	II.			III.			IV.		
		5 Turbinen je 1200 PS 1 Reserve-Turbine 1200 PS	5 Turbinen 1200 PS	2 Reserve-Dampfmaschinen je 1200 PS		4 Dampfmasch. je 1500 PS 1 Reserve-maschine 1500 PS			6 Gichtgas-motore je 1000 PS 1 Reserve-Motor 1000 PS		
4. Kohlen-, bezw. Gaskosten pro übertr. PS-St., 1 PS-St. an der Welle der Sekundärmaschine verbraucht primär $\frac{1}{0{,}80}$ kg = 1,25 kg Kohle, bezw. $\frac{3{,}5}{0{,}80}$ cbm = 4,37 cbm Gas	Pfg.	—	0,25	0,37	0,50	0,63	1,25	1,88	0,44	0,88	1,32
Gesamt-Betriebskosten pro übertragene PS-Stunde an der Welle der Sekundärmaschinen	Pfg.	**0,65**	**1,08**	**1,20**	**1.33**	**1,70**	**2,32**	**2,95**	**1,55**	**1,99**	**2,43**

D bis E. Uebertragung der elektrischen Energie (Stromübertragung) auf 10 km Entfernung und Verwendung derselben in einer Unterstation.

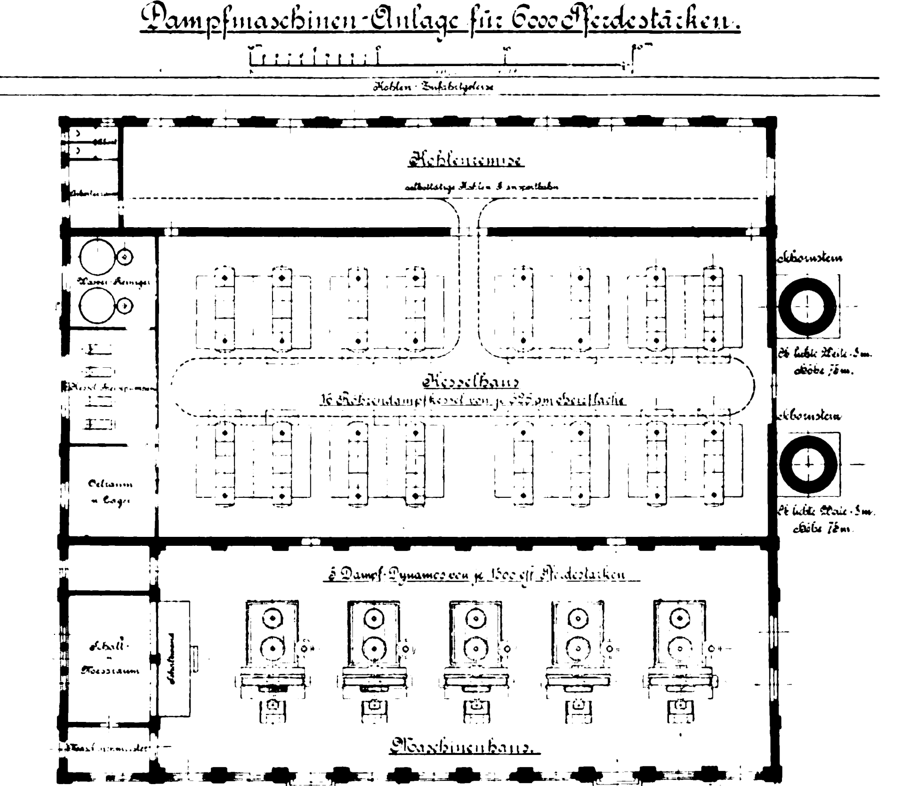
D. Uebertragung und Verwendung von Wechselstrom. Gesamtverlust der Uebertragung und Transformierung auf niedrig gespannten Strom 8%.

		I.	II.			III.			IV.		
1. Kapitalzins. 4%, Abschreib. u. Reparat. 3% für Leitungen, 5% für Transformatoren a) für die Linie	Mk.	16 800	16 800			16 800			16 800		
b) für die Transformatoren	„	10 800	10 800			10 800			10 800		
2. Bedienung für die Transformatoren	„	1 500	1 500			1 500			1 500		
Betriebskosten der Stromübertragung und Transformierung Summe VI	„	29 100	29 100			29 100			29 100		
Betriebskosten am Schaltbrett der Sekundärstation exkl. Kosten für Kohle, bezw. Gas Summe B + VI = Summe D	Mk.	216 000	276 400			363 600			375 250		
Jährliche übertragene Leistung am Schaltbrett d. Sekundärstation 31 500 000 × 0,92 = 29 000 000 KW-Stunden, daher Kosten pro übertragene KW-St. für Wechselstrom $\frac{\text{Summe D}}{29\,000\,000} \times 100$	Pfg.	0,74	[0,95]			1,25			1,30		
3. Kohlen-, bezw. Gaskost. pro übertrag. KW-St.: 1 KW-St. sekundär verbraucht $\frac{1{,}46}{0{,}92}$ kg = 1,58 kg Kohle, bezw. $\frac{5{,}1}{0{,}92}$ cbm = 5,54 cbm Gas . . .	Pfg.	—	0,31	0,47	0,62	0,79	1,58	2,37	0,55	1,11	1,66
Gesamt-Betriebskosten pro übertragene KW-Stunde am Schaltbrett der Sekundärstation für Wechselstrom	Pfg.	**0,74**	**1.26**	**1,42**	**1,57**	**2,04**	**2,83**	**3,62**	**1,85**	**2,41**	**2,96**

E. Uebertragung mittels Wechselstroms und Verwendung von Gleichstrom. Gesamtverlust der Uebertragung 23%.

		I.	II.			III.			IV.		
1. Kapitalzins. 4%, Abschreib. u. Reparat. 3% für Leitungen, 10% für elektr. Maschinen a) für die Linie	Mk.	16 800	16 800			16 800			16 800		
b) für die Unterstation	„	74 200	74 200			74 200			74 200		
2. Schmiermat. für die Maschin. d. Unterstation	„	3 000	3 000			3 000			3 000		
3. Bedien. für d. Sekundär- u. Gleichstrommasch.	„	4 000	4 000			4 000			4 000		
Betriebskosten der Stromübertragung und Umformung Summe VII	„	98 000	98 000			98 000			98 000		
Betriebskosten am Schaltbrett der Sekundärstation exkl. Kosten für Kohle, bezw. Gas Summe B + VII = Summe E	Mk.	284 900	345 200			432 500			444 150		
Jährliche übertragene Leistung am Schaltbrett der Sekundärstation 31 500 000 × 0,77 = 24 250 000 KW-St., daher Kosten pro übertrag. KW-St. für Gleichstrom $\frac{\text{Summe E}}{24\,250\,000} \times 100$	Pfg.	1,17	[1,42]			1,78			1,83		
3. Kohlen-, bezw. Gaskost. pro übertrag. KW-St.: 1 KW-St. sekundär verbraucht $\frac{1{,}46}{0{,}77}$ = 1,9 kg Kohle, bezw. $\frac{5{,}4}{0{,}77}$ = 6,62 cbm Gas	Pfg.	—	0,38	0,57	0,76	0,95	1,90	2,85	0,66	1,32	1,98
Gesamt-Betriebskosten pro übertrag. KW-St. am Gleichstrom-Schaltbr. der Sekundärstat.	Pfg.	**1,17**	**1,80**	**1,99**	**2,18**	**2,73**	**3,68**	**4,63**	**2,49**	**3,15**	**3,81**

Da derartige grosse Gichtgasanlagen, wiewohl in neuerer Zeit vielfach besprochen und empfohlen, doch noch wenig existieren, habe ich mich bei den Berechnungen an die Angaben der Deutzer Gasmotorenfabrik und der Deutschen Kraftgasgesellschaft in Berlin gehalten, zumal diese mir jedenfalls die möglichst günstigsten Vorschläge unterbreiten konnten. Es sind sieben Gasmotoren von je 1000 Pferdestärken vorgesehen, von denen einer als Reserve dient.

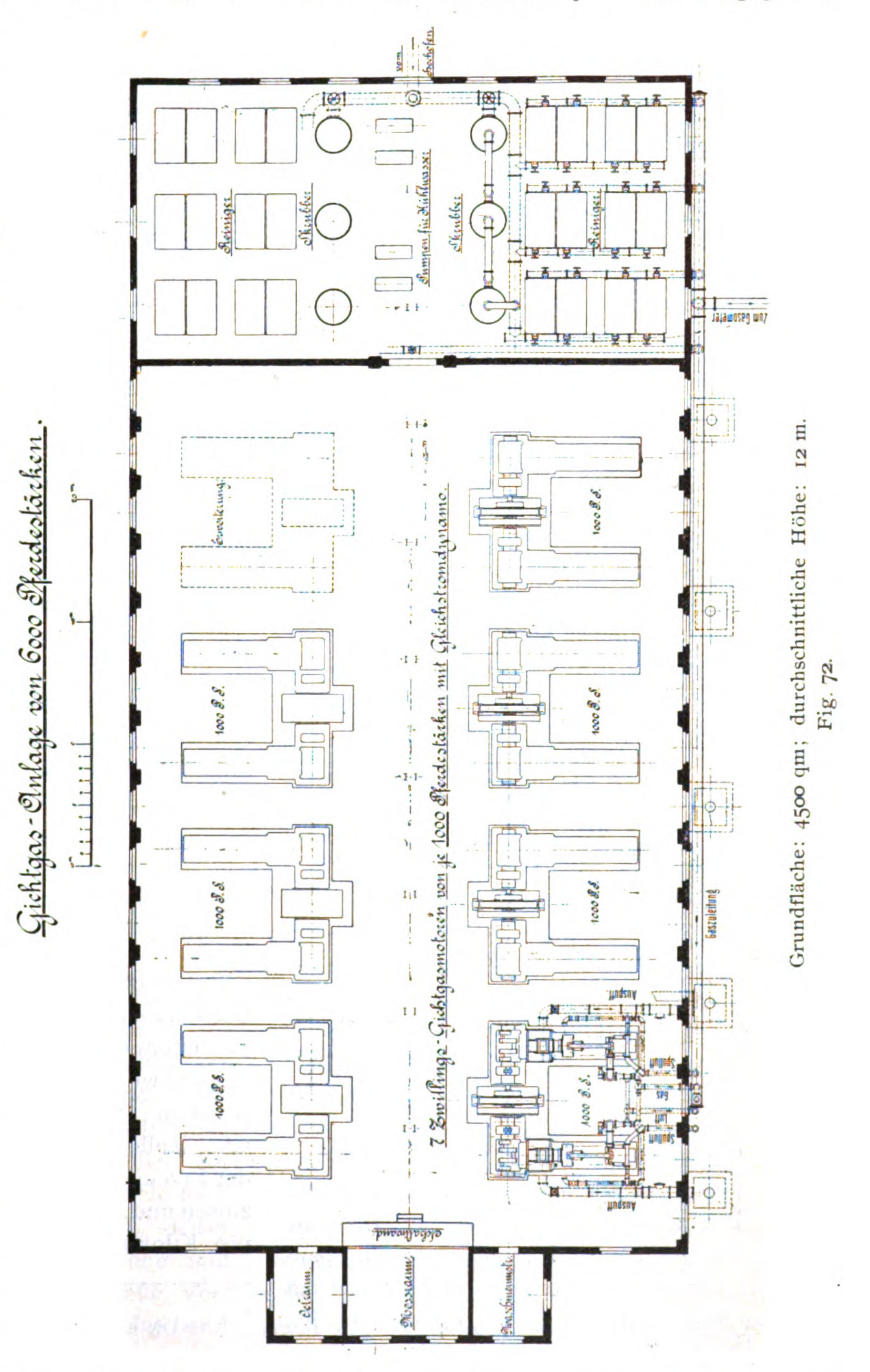


Grundfläche: 3000 qm; durchschnittliche Höhe: 12 m.
Fig. 71.

Die Reinigung der Gase ist für die einzelnen Anlagen sehr verschieden, je nachdem eine Vorreinigung der Gichtgase für den Hochofenbetrieb selbst bereits vorhanden ist, der Staubgehalt der Gase grösser oder geringer ist, und je nachdem in den längeren oder kürzeren Rohrleitungen eine mehr oder weniger gründliche Reinigung der Gase ohnedies stattfindet. Nach dem Vorschlag der Deutschen Kraftgasgesellschaft habe ich eine Reinigungsanlage mit Koksskrubbern und Sägemehlreinigern gewählt, welche für 6000 Pferdestärken eine Grundfläche von ca 1000 qm erfordert. Ein Gasometer ist nur zum Ausgleich, nicht aber als Vorratsbehälter vorgesehen und daher nur mit 600 cbm Inhalt bemessen. Die generelle Disposition der Anlage ist aus dem Plan Fig. 72 ersichtlich.

Was nun die Anlagekosten (Tabelle I) dieser vier Anlagen betrifft, bemerke ich, dass die Preise der Wasserkraftanlagen nicht theoretischen Berechnungen, sondern den thatsächlichen Ausgaben der Brennerwerke entnommen sind. Die Anlagekosten der Etschwerke waren allerdings noch etwas niedriger, doch wollte ich diese ausnahmsweise günstigen Verhältnisse einem allgemeinen Vergleiche nicht zu Grunde legen, sondern Zahlen wählen, welche sich nicht nur an einem bestimmten Werke, sondern auch in anderen Fällen, z. B. an der Sill, bei Patsch im Rheinthal, bei Taufers im Oetzthal u. s. w., erreichen lassen. Bezüglich Wasserrechte, Grunderwerb und Vorarbeiten (Summe 1) sei erwähnt, dass die Kosten für Grunderwerb und Vorarbeiten bei derartigen Dampf- und Gichtgasanlagen selbstverständlich niedrig eingesetzt werden können; anders verhält es sich jedoch mit dem Wasserrecht. Für die Verwendung eines Wassers, das in der Mehrzahl der Fälle früher unbenutzt fortgelaufen ist, einen bestimmten Wert als Kraftquelle, z. B. pro Pferdestärke anzugeben, ist sehr schwer. Will man einen solchen bestimmen, so bleibt nichts übrig, als in jedem Einzelfalle die rechnerisch leicht nachweisbaren Kosten für Bauten, Turbinen u. s. w. auf Grund eines besonderen Projektes aufzustellen und dann erst zu entscheiden, wieviel man für die Kosten des Wasserrechtes noch hinzuschlagen darf, um Gesamtkosten zu erhalten, welche eine Konkurrenz mit anderen Wasserkräften oder auch mit Dampf- und Gasmotorenanlagen ermöglichen. Im gegebenen

Falle wurden die in Matrei für die Brennerwerke thatsächlich bezahlten Summen für Grunderwerb, Wasserrechte und Vorarbeiten, die sich hier allerdings sehr niedrig stellten, eingesetzt. Die Kosten der Maschinenhäuser, einschliesslich der Maschinenfundamente, Kessel-Einmauerungen, Schornsteine, Kondens- und Speisewasserbeschaffung (Summe 2) sind auf Grund der Dispositionspläne 1 bis 4 festgestellt. Es wurde auf eine sehr solide, gediegene Ausführung Rücksicht genommen, dabei aber in Anbetracht der Grösse der Anlagen mit billigen Einheitspreisen von 6 bis 9 Mark pro Kubikmeter überbauten Raumes gerechnet. Für Turbinen, Dampfmaschinen u. s. w. giebt Summe 3 diejenigen Beträge, welche sich aus den Konkurrenzpreisen der in letzter Zeit unter meiner Leitung erbauten Anlagen ergaben. Für die Gasmotoren sind die von der Deutschen Kraftgasgesellschaft, loco Fabrik, angegebenen Preise mit einem Aufschlag von 5% für Transport, Montage und Inbetriebsetzung zu Grunde gelegt; für die Reinigungsanlage wurde ein Preis von 120000 Mk., für die Rohrleitung mit Gasometer ein Betrag von 180000 Mark nach Angabe der Kraftgasgesellschaft angenommen. Für die Dampfkessel sind die in letzter Zeit erzielten Konkurrenzpreise von ca. 65 Mark pro Quadratmeter Heizfläche in Rechnung gestellt, und die Rohrleitungen dem heutigen Eisenpreise entsprechend berechnet. Die Gesamtanlagekosten (Summe a) der verschiedenen Kräfte sind in der Tabelle auch pro effektiv abgegebene



Grundfläche: 4500 qm; durchschnittliche Höhe: 12 m.
Fig. 72.

Pferdekraft berechnet, wobei die Kosten der erforderlichen Reserve berücksichtigt sind.

Um zu zeigen, wieviel die elektrische Einheit, das Kilowatt, kostet, wurde unter der Annahme, dass eine effektive Pferdekraft circa

683 Watt zu erzeugen vermag, und dass der Preis der elektrischen Maschinen und Schaltapparate pro Kilowatt 44 Mark beträgt, in der Tabelle aus Summe b = a + 4 auch der Preis pro Kilowatt für die verschiedenen Kraftarten eingesetzt.

Die bezüglichen Zahlen können sowohl für Wechselstrom, als auch für Gleichstrom gültig angesehen werden, da die geringen Mehrkosten von Gleichstrommaschinen, auf die Gesamtanlage bezogen, sehr klein sein würden.

Bei einem Vergleich der Kosten der verschiedenen Betriebskräfte muss natürlich auch die Lage der Kraft mit in Berücksichtigung gezogen werden. Es ist möglich, dass eine Wasserkraftanlage, welche an eine bestimmte Stelle gebunden ist, dass eine Dampfanlage, die in unmittelbarem Anschluss an ein Bergwerk errichtet wird, um billige Kohle verwenden zu können, dass eine Gichtgasanlage, welche neben einem Hochofen zu stehen kommt, an und für sich zwar billige Betriebskräfte liefert, dass aber die Kraft an der Gewinnungsstätte nicht zweckmässig verwertet werden kann, sondern zu diesem Zweck an einen anderen entfernt liegenden Ort übertragen werden muss.

Ich habe daher für Vergleichszwecke auch die Uebertragung der Kraft nach einer entfernten Sekundärstation in den Tabellen berücksichtigt. Hierzu gehören eine Primärmaschine, am zweckmässigsten eine Drehstrommaschine, in welcher die mechanische Leistung in hochgespannten Strom verwandelt wird, die Fernleitung, welche oberirdisch oder unterirdisch ausgeführt werden kann, und endlich die Sekundärmaschine oder Elektromotor, welche die ihr zugeführte elektrische Energie als mechanische Arbeit wieder abgiebt.

Die Kosten dieser Einrichtung sind in der Tabelle unter der Annahme, dass die Kraft auf 10 km Entfernung durch eine unterirdische Leitung übertragen werden soll, dass die Spannung in der Primärstation 10000 Volt beträgt und dass in der Fernleitung 5% verloren werden dürfen, in der Summe 5 zusammengefasst und hiernach die Kosten einer übertragenen Pferdestärke aus Summe c = a + 5 berechnet.

Die zweimalige Transformierung, sowie die Fernleitung bedingt hierbei einen Effektverlust von 20%.

Im Falle, wo bei Carbiderzeugung in der Unterstation nicht die Kraft als solche, sondern nur die Heizwirkung des elektrischen Stromes gebraucht wird, genügt eine einfache Stromübertragung, welche jedoch statt der Elektromotoren in der Unterstation nur Transformatoren, die viel weniger Kosten und Energieverluste bedingen, erfordert. Die Kosten hierfür sind unter der Summe 6 eingesetzt und der Preis pro übertragenes Kilowatt bei einem Gesamtverlust der Uebertragung von 8% aus Summe d = b + 6 berechnet.

Ist für die elektrochemischen Betriebe Gleichstrom von niedriger Spannung erforderlich, so ist eine einfache Gleichstromübertragung wegen der damit verbundenen grossen Leitungskosten und Leitungsverluste wirtschaftlich nicht durchführbar. Es ist daher nötig, den Gleichstrom in der Unterstation selbst durch Dynamomaschinen zu erzeugen, deren Antrieb mit Hilfe der beschriebenen Kraftübertragungsanlage erfolgt. Statt den Elektromotor und die Dynamomaschine getrennt anzuordnen, können beide Maschinen auch in einem Umformer (Konverter) vereinigt werden[1]). Die bezüglichen Kosten für eine Gleichstromübertragung sind wieder für sämtliche vier Betriebsarten unter Summe 7 zusammengefasst, und die Kosten pro übertragenes Kilowatt aus Summe e = b + 7 ermittelt, wobei der Gesamtverlust der Uebertragung mit 23% berücksichtigt ist.

Als Fernleitung habe ich in jedem dieser Fälle unterirdisch verlegte Kabel angenommen. Bei Verwendung von oberirdischen, sogenannten Freileitungen, könnten hierbei etwa 100000 Mk. gespart werden. Bei derartig stark ausgenutzten Anlagen spielt jedoch diese Ersparnis kaum eine Rolle. Sie entspricht einer Ermässigung der Erzeugungskosten durch verminderte Kapitalzinsen und Abschreibung von etwa $^{2}/_{100}$ Pfennigen pro Kilowattstunde.

---

1) Die noch wesentlich billigere und ökonomischere Uebertragung durch sogen. Gleichrichter, bei welcher in der Sekundärstation der Elektromotor und die Gleichstrommaschine durch den Gleichrichter ersetzt würde, soll hier nicht berücksichtigt werden, da diese vorteilhaftere Uebertragung zwar wiederholt versucht, aber bisher für grössere Anlagen nicht befriedigend ausgeführt wurde.

Anlagekosten bei 6000 primären effektiven Pferdestärken.

Betriebskraft	I. Wasserkraft. 5 Turbinen je 1200 PS 1 Reserveturbine 1200 PS	II. Wasserkraft mit Dampfreserve. 5 Turbinen je 1200 PS 2 Dampfmaschinen je 1200 PS	III. Dampfanlage. 4 Dampfmaschinen je 1500 PS 1 Reservedampfmaschine 1500 PS	IV. Gichtgasanlage. 6 Gichtgasmotoren je 1000 PS 1 Reservemotor von 1000 PS
Anlagekosten der mechanischen Leistung pro effekt. Pferdestärke:	Mk.	Mk.	Mk.	Mk.
an der Welle der Antriebsmotoren primär	267	347	300	320
an der Welle der Sekundärmaschinen in 10 km Entfernung	504	617	550	571
Anlagekosten der elektrischen Leistung pro Kilowatt:				
am Schaltbrett der Primärstation	467	599	517	545
am Schaltbrett der Sekundärstation in 10 km Entfernung				
als Wechselstrom	603	746	660	688
als Gleichstrom	850	1022	920	952

Zur leichteren Uebersicht sind für sämtliche Fälle die Kosten in der vorstehenden Tabelle nochmals zusammengestellt.

Maassgebend für den Wert der verschiedenen Betriebsarten sind selbstverständlich nicht die Anlagekosten, sondern die Betriebskosten, und sind diese in der Tabelle II zusammengestellt.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Kräfte von der elektrochemischen Fabrik selbst erzeugt und ausgenutzt werden, und wurde daher ein besonderer Nutzen über die Verzinsung oder besondere Verwaltungskosten nicht gerechnet. Würde die Kraft von einer Betriebsgesellschaft beschafft und geliefert werden, so müssten in sämtlichen vier Fällen entsprechende Beträge gleichmässig hinzugerechnet werden.

Bei Berechnung der Betriebskosten habe ich, wie dies bei chemischen Betrieben üblich, die Kraft während 320 Arbeitstagen täglich 24 Stunden ausgenutzt, angenommen, so dass bei 6000 Pferdestärken die Primäranlage ungefähr 46 Millionen Pferdekraftstunden zu leisten hat. Bei der Wasserkraftanlage mit Dampfbetrieb würde nach den getroffenen Annahmen genau $^1/_{10}$ dieser Jahresleistung durch die Dampfmaschinen und $^9/_{10}$ durch die Turbinen geliefert. Für Verzinsung des Anlagekapitals habe ich durchgehend $4\,^0/_0$, für Amortisation und Unterhaltung der Bauten $1\,^1/_2\,^0/_0$, der Maschinen $10\,^0/_0$ gerechnet, und nur für die Reservedampfmaschinen der gemischten Anlage, da dieselben durchschnittlich nur drei Monate im Betrieb sind, bloss $6\,^0/_0$ genommen.

Schmier- und Putzmaterial sind nach thatsächlichen Betriebsergebnissen bestimmt und hierbei berücksichtigt, dass grosse Maschinen hiervon verhältnismässig weniger als kleine bedürfen. Bei Berechnung der Bedienungskosten ist dreifacher Schichtwechsel angenommen, und die für Dampfbetrieb günstige Annahme gemacht, dass ein Maschinist zwei grosse Dampfmaschinen und ein Heizer sechs bis acht Kessel bei automatischer Feuerung bedienen kann. Unter diesen Annahmen ist in der Tabelle II zunächst aus Summe A der Preis pro Pferdekraftstunde berechnet, wenn die Kohle, bezw. das Gichtgas überhaupt nichts kosten würde.

Man sieht hieraus, dass es Wasserkräfte giebt, die selbst bei vollständig kostenfreiem Betriebsmaterial billiger sind wie Dampf- oder Gichtgasbetriebe.

Selbstverständlich muss jedoch für das Betriebsmaterial wenigstens ein kleiner Betrag auch dann gerechnet werden, wenn man annehmen wollte, dass für die im Anschlusse an ein Bergwerk errichtete Dampfanlage nur Abraumkohlen oder im Tagebau zu fördernde Braunkohlen verwendet würden, und dass sich die Gichtgase, wenn nicht im Motor verbraucht, nutzlos und daher wertlos in die Luft verflüchtigen würden. Auch die Abraumkohlen werden, sobald sich überhaupt eine Verwendung für dieselben findet, bezahlt werden müssen, und auch die im Tagebau geförderten Kohlen, welche sehr wenig Förderkosten verursachen, beanspruchen doch Transportausgaben, und auch für die Gichtgase wird, wenn sie einmal nutzbar abgegeben

werden, ein, wenn auch geringer Betrag, zu bezahlen sein.

Wird angenommen, dass pro indizierte Pferdekraftstunde für eine Dampfmaschine der vorliegenden Grösse 6,3 kg Dampf erforderlich sind, und dass mit guter Kohle eine achtfache Verdampfung erzielt wird, so ergiebt sich der Kohlenverbrauch zu 1 kg pro effektive Pferdekraftstunde. Für die Dampfreserve der Wasserkraft-Anlage, welche $^1/_{10}$ der gesamten Jahresleistung zu übernehmen hat, ergiebt sich pro Pferdekraftstunde auf die Gesamtleistung bezogen $^1/_{10}$ kg Kohle. Für die Gichtgasmotoren würden nach Angabe der Fabriken 3,5 cbm Gas pro Pferdekraftstunde verbraucht werden, eine Zahl, die sich vielleicht nach vorliegenden Versuchsergebnissen in späterer Zeit noch wird herabdrücken lassen. Bei den Kosten der Betriebsmaterialien ist angenommen, dass bei den Wasserkraftanlagen mit Dampfreserve die Kohlenpreise wegen der oft ungünstigen Transportverhältnisse 2 bis 4 Pfg. pro Kilogramm betragen, während dieselben für reinen Dampfbetrieb zu 0,5 bis 1,5 Pfg. vorgesehen wurden. Billigere Kohle würde die zu Grunde gelegte Verdampfung wohl nicht mehr ergeben, und höhere Preise kommen für solche Betriebe im allgemeinen nicht in Betracht, da sich ja die Fabriken möglichst günstige Plätze aussuchen, wo die Kohlenbeschaffung besonders billig ist. Für die Gichtgase, welche bisher nutzlos in die Luft gingen, ist es ebenso schwer, wie für das bisher nutzlos herabfallende Wasser, einen Normalpreis anzugeben. Als Grundlage für die Preisbestimmung schien jedoch der Heizwert der abziehenden Gase geeignet. Legt man den in den Gasen verbleibenden Heizwert zu Grunde, nachdem der ganze Hochofenprozess beendet ist, so erhält man etwa 900 Kalorien pro Kubikmeter, dies in Vergleich gezogen mit dem im Koks ursprünglich enthaltenen Heizwert ergiebt bei einem Kokspreis von 0,8 bis 2,4 Pfg. pro Kilogramm einen Gichtgaspreis von 0,1 bis 0,3 Pfg pro Kubikmeter, eine Annahme, die um so mehr gerechtfertigt erscheint, als es bei diesem Preis möglich ist, mit den Kosten pro Pferdekraftstunde bei Gichtgasmotoren noch ein klein wenig unter denjenigen bei Dampfmaschinenbetrieb zu bleiben. Es wäre allerdings möglich, die Gichtgase, um sie leichter anzubringen, noch billiger abzugeben, ob jedoch die Werke hierzu bereit sind, ohne durch die Konkurrenz der Dampfmaschinen dazu gezwungen zu sein, ist sehr fraglich.

Unter den oben erwähnten Voraussetzungen sind nun weiter die Kosten pro Pferdekraftstunde, einschliesslich der Betriebsmaterialkosten an der Erzeugungsstelle, in der Tabelle II angegeben. Ebenso sind in der gleichen Tabelle die Kosten pro Kilowattstunde am Orte der Erzeugungsstelle aus Summe B zuerst ohne, dann mit Hinzurechnung der Betriebsmaterialkosten berechnet.

Auch hier sind, wie für die Anlagekosten, nicht nur die Betriebskosten der Kraft an Ort und Stelle, sondern auch für die übertragene mechanische, beziehungsweise elektrische Energie in Rücksicht zu ziehen, und es sind auch für die Uebertragungsanlage wieder 4% für Kapitalverzinsung, 10% für Abschreibung und Erhaltung der Maschinen, 5% für Transformatoren, 3% für Leitungen, sowie ein angemessener Betrag für die allerdings einfache Bedienung, für Schmier- und Putzmaterial vorzusehen. Die Kosten für die eigentliche Fernleitung sind in der Tabelle getrennt angegeben, damit Mehr- oder Minderkosten für Entfernungen über oder unter 10 km, sowie Ersparungen durch Verwendung oberirdischer Leitungen leicht berechnet werden können. Die übertragene Leistung vermindert sich durch Zwischenverluste bei der Kraftübertragung von 46 Millionen auf 36,8 Millionen Pferdekraftstunden, bei der Uebertragung von Wechselstrom von 31,5 Millionen Kilowattstunden auf 29 Millionen Kilowattstunden, und bei der Verwendung von Gleichstrom in der Unterstation von 31,5 Millionen auf 24,25 Millionen Kilowattstunden. Die sich hiernach ergebenden Kosten pro übertragene Kilowattstunde, bezw. Pferdekraftstunde sind, und zwar zunächst wieder ohne Kohlenkosten, in der Tabelle aus Summe C, D und E berechnet.

Wenn jedoch, wie selbstverständlich, die Kohlen, bezw. Gaskosten auch hier mit berücksichtigt werden, so entsprechen die Kosten für die übertragene Kilowattstunde oder Pferdekraftstunde jeweils den Zahlenangaben der letzten Zeilen.

Zur leichteren Uebersicht sind die verschiedenen Betriebskosten in nachstehender Tabelle nochmals zusammengestellt:



Betriebskosten bei einer Jahresleistung von 46 Millionen primären Pferdekraftstunden.

Betriebskraft	I. Wasserkraft. 5 Turbinen je 1200 PS 1 Reserveturbine 1200 PS	II. Wasserkraft mit Dampfreserve. 5 Turbinen je 1200 PS 2 Dampfmaschinen je 1200 PS			III. Dampfanlage. 4 Dampfmaschinen je 1500 PS 1 Reservedampfmaschine von 1500 PS			IV. Gichtgasanlage. 6 Gichtgasmotoren je 1000 PS 1 Reservemotor von 1000 PS		
Betriebskosten in Pfennigen		Bei einem Kohlenpreis pro kg in Pfennigen			Bei einem Kohlenpreis pro kg in Pfennigen			Bei einem Gichtgaspreis pro cbm in Pfennigen		
		2	3	4	0,5	1	1,5	0,1	0,2	0,3
pro effektive Pferdekraftstunde:										
an der Welle der Antriebsmotoren, primär	0,29	0,61	0,71	0,81	1,11	1,61	2,11	1,00	1,35	1,70
an der Welle der Sekundärmaschine in 10 km Entfernung	0,65	1,08	1,20	1,33	1,70	2,32	2,95	1,55	1,99	2,43
pro Kilowattstunde:										
am Schaltbrett der Primärstation	0,59	1,08	1,23	1,37	1,79	2,52	3,25	1,61	2,12	2,63
am Schaltbrett der Sekundärstation in 10 km Entfernung als Wechselstrom	0,74	1,26	1,42	1,57	2,04	2,83	3,62	1,85	2,41	2,96
als Gleichstrom	1,16	1,79	1,98	2,17	2,72	3,67	4,62	2,48	3,14	3,80

Die vorstehenden Zahlen ermöglichen nun eine Anzahl sehr interessanter Vergleiche.

Zunächst ist ersichtlich, dass bei günstiger Wasserkraft der Preis der Pferdekraftstunde, selbst wenn die Kraft an einen anderen Ort übertragen werden muss, noch immer billiger ist, als der irgend einer Dampfkraft- oder Gaskraftanlage, welche an Ort und Stelle verwendet werden kann.

Ferner ist ersichtlich, dass es sich wohl verlohnt, Wasserkräfte nicht nur für die Minimalwassermengen, sondern für die Normalwassermengen auszubauen, und zwar nicht nur, wenn eine Fabrik ihren Kraftbedarf den wechselnden Wasserständen anpassen kann, sondern auch, wenn dieselbe unter Verwendung von Dampfreserven stets einer konstanten Kraft bedarf.

Eine derartige Wasserkraft mit Dampfreserve ist nicht nur an der Erzeugungsstelle, sondern, selbst wenn sie übertragen werden muss, noch billiger als die am Erzeugungsort direkt verwendete Dampfkraft, sobald der Kohlenpreis für letztere pro Kilogramm ca. 1 Pfg. überschreitet.

Interessant ist es auch, aus den Tabellen zu ersehen, dass es selbst für Dampfanlagen zweckmässig ist, dieselben entfernt von der Verwendungsstelle zu errichten, wenn durch die Verlegung der Krafterzeugungsstelle nach einem Kohlenbergwerk oder dergl. eine Ermässigung der Kohlenpreise um ca. 0,5 bis 1 Pfg. erzielt werden kann.

Von Interesse dürfte es auch sein, dass Gichtgasmotoren, selbst bei dem für die Hochofenwerke günstig angenommenen Gaspreis, mit Dampfanlagen gut konkurrieren können, und dass es möglich erscheint, die Einheitspreise für Gaskraftabgabe denjenigen guter Wasserkraftanlagen zu nähern, wenn die Gaspreise noch weiter herabgesetzt werden, wozu allerdings ein zwingender Grund vorläufig nicht vorhanden sein dürfte, da in den Kohlengegenden grosse Kräfte, wenn ein Bedürfnis nach ihnen überhaupt vorhanden ist, auch mit den von mir angenommenen Brennmaterialpreisen Abnehmer finden dürften.

Die in den Tabellen angegebenen Berechnungsmethoden dürften als geeignete Anhaltspunkte zur Berechnung der Kosten einer Kraft auch in Fällen dienen können, in denen die von mir angenommenen Durchschnittszahlen Veränderungen erfahren müssen, ebenso in Fällen, wo es sich nicht um elektrochemische Betriebe, sondern um irgend welche Anlagen handelt, die konstant grosser und billiger elektrischer oder mechanischer Energiemengen bedürfen, wie städtische Beleuchtungsanlagen mit fern liegenden Kraftwerken und ausgedehnter Verwendung von Akkumulatoren, Hafenanlagen, Fernbahnen und dergl.

Ein erfreuliches Resultat, glaube ich, bietet die Gesamtheit dieser Berechnungen, indem sie zeigt, wie weit es dem unablässigen Eifer der Ingenieure bereits gelungen ist, Betriebskräfte der verschiedensten Art zu einem früher wohl kaum geahnten billigen Preise zur Verfügung zu stellen. Wenn mit diesen Bestrebungen sich die Erfolge vereinen, die gerade die Elektrochemiker durch die Umwandlung minderwertiger Stoffe in wertvolle erzielen, so werden zweifellos für die Gesamtheit hieraus Vorteile erwachsen,

über welche alle erfreut sein können, die in der einen oder anderen Weise zur Erlangung derselben beitragen konnten.

Präsident: Ich möchte anfragen, ob sich jemand zur Diskussion über diesen höchst interessanten Vortrag meldet?

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Es wird mir wirklich schwer, zu diesem lichtvollen Vortrage das Wort zu ergreifen. Die Zahlen sind in einer so übersichtlichen Weise zusammengestellt, dass sie einen ausserordentlich wertvollen Beitrag für den praktischen Elektrochemiker bilden. Nur in Bezug auf einen Punkt möchte ich mir eine Bemerkung gestatten. Ich glaube, dass die Gasmotoren zu ungünstig weggekommen sind, nicht als ob ich glaubte, dass es jemals gelingen würde, Gasmotorenkraft an Ort und Stelle billiger herzustellen als Wasserkraft. Trotzdem meine ich, dass den Gasmotoren noch eine sehr grosse Zukunft vorbehalten sei. Mir sind die Zahlen, die die Gasmotoren-Fabriken jetzt herausgeben, wohl bekannt, und ich weiss aus Privatgesprächen, dass diese Angaben, wie sie jetzt kundgegeben werden, mit ausserordentlicher Vorsicht gemacht und eher zu hoch als zu niedrig sind. Es wird vielfach die Gasreinigung sehr hoch angesetzt; es giebt nämlich, wie Herr von Miller sehr richtig gesagt hat, eine ganze Reihe von Gichtgasen, bei welchen die Reinigung durchaus nicht in so hohem Maasse notwendig ist. Eine weitere Verbilligung würde wohl dadurch eintreten, dass der Wert des Gases noch erheblich weiter herabgesetzt würde. Denn schliesslich richtet sich der Wert dieser Gase nicht immer nach dem kalorischen Wert, sondern wie jede andere Sache nach Angebot und Nachfrage. Augenblicklich ist das Angebot dieser Gichtgaskräfte, stammen sie von Hochöfen oder Kokereien her — bei letzteren liegt die Sache zum Teil noch günstiger — ein ausserordentlich grosses. Allein, was mache ich damit? Natürlich Calciumcarbid! Der derzeitige Bedarf hieran ist längst gedeckt. Es handelt sich also immer wieder darum, was produzieren wir mit den Kräften? Es kommt nun sehr darauf an, wo die Kraft liegt. Es ist sehr wohl möglich, einen billigen Stoff, der keine grosse Kraft verlangt, an einem Punkte herzustellen, wo die Kraft teurer ist, also etwa mit Gaskräften. Will man Aluminium herstellen, das verhältnismässig teuer ist, zehnmal teurer als Calciumcarbid, so kann man sehr weit ins Gebirge hineingehen, natürlich vorausgesetzt, dass die Transportmittel vorhanden sind. So glaube ich, dass die Gaskraftanlage immerhin noch billig genug ist und dass es möglich ist, eine grosse Anzahl von nutzbringenden elektrochemischen Fabriken auf unserem deutschen Boden in den Kohlenrevieren zu installieren. Natürlich spielt dabei die Hauptrolle die Frage: Ist der nötige Absatz vorhanden? Die Kochsalzzersetzung wird wahrscheinlich bald ein Ende haben; denn wo bleibt dabei das Chlor? Was die Calciumcarbid-Fabrikation betrifft, so liegt, wie erwähnt, dieselbe leider zur Zeit etwas darnieder, indem die Fabrikation den Bedarf übersteigt; aber gerade da ist es möglich, dass kraft einer geeigneten, gut organisierten Einführungsarbeit das schöne Acetylen mehr zur Anwendung gelangt, wodurch eine kräftigere Nachfrage nach Calciumcarbid bedingt würde. Das glaube ich aber wohl sagen zu dürfen, dass zur Zeit das Angebot an Kräften, sowohl Wasserkräften wie Gaskräften, weit grösser ist als die Nachfrage, so dass der elektrochemischen Industrie ein weites, vorläufig unabsehbares Feld der Thätigkeit gegeben ist.

Herr L. Kaufmann-Aachen: Es erfüllt mich mit Genugthuung, dass Herr von Miller durch Zahlen nachwies, dass die Angaben, welche ich voriges Jahr in Göttingen, betreffend die Gestehungskosten pro Jahr = Pferdestärken machte — 25 Mk. — richtig sind, denn ein Preis pro Pferdestärken-Stunde von 0,29 Pfg. entspricht bei 360 Tagen und 24stündigem Betriebe ungefähr 25 Mk. pro Jahr.

Nun möchte ich aber noch auf einen andern Punkt zu sprechen kommen, der von Herrn von Miller nicht berührt wurde. Ich meine, die von ihm angegebenen Daten und Vergleichszahlen, bei welchen er auch schon als Zusatzkräfte Dampfmaschinen angenommen hat, sind nur maassgebend, wenn es sich um elektrodynamische Anlagen handelt; dagegen sind sie nicht mehr ohne weiteres zutreffend, wenn es sich um elektrochemische Betriebe, z. B. Herstellung von Aetzalkalien handelt, in denen

eine verhältnismässig dünne Lauge hergestellt wird, zu deren Eindampfen erhebliche Kohlenmengen aufzuwenden sind. Wie nun in dem Fall, wo als Zusatzkraft eine Dampfmaschine angenommen ist, die Gestehungskosten pro Pferdestärke und Jahr beeinflusst werden, so müssen bei elektrochemischen Betrieben die Kosten der Laugenverdampfung berücksichtigt werden, wenn man die Betriebskosten berechnet.

In einer Fabrik, die siebenprozentige Alkalilösungen herstellt, sind pro 1000 Liter Lauge etwa 360 kg Dampf erforderlich, um diese Lauge auf 50° Bé., entsprechend 50% *NaOH* zu bringen. Diese Konzentration kann mittels Abdampf erreicht werden und entspricht die dazu erforderliche Dampfmenge dem stündlichen Abdampf einer 30pferdigen Auspuffmaschine[1]).

1) Da alkalische Laugen mit Abdampf im Double-Effet leicht bis 40° eingedampft werden können, so sind bei 100 cbm Lauge von 7% Gehalt zum Eindampfen bis 40° Bé. ungefähr 55000 kg Dampf nötig. Zum weiteren Eindampfen dieser Laugen bis 50° Bé. noch etwa 7000 kg Dampf, in Summa 62000 kg Dampf, entsprechend etwa 8000 kg guter Steinkohle.

Bei hydraulischen Betrieben wird man die Vorverdampfung im Triple-Effet vornehmen. Es sind dann etwa 35000 kg Dampf bis 40° und etwa 42000 kg Dampf bis 50° Bé. nötig, entsprechend etwa 6500 kg Kohlen. Hierzu kommen noch in beiden Fällen etwa 3000 kg Kohlen für die Schmelzen, so dass der Gesamtkohlenverbrauch im ersten Falle etwa 77 Mark und im zweiten Falle 380 Mark beträgt. Es besteht daher ein jährlicher Unterschied von 90000 Mark.

Da die zur Herstellung von 100 cbm nötigen Dampfmaschinen viel mehr Abdämpfe ergeben werden als zum Eindampfen nötig ist, so wird man bei den Maschinen, deren Abdampf keine Verwendung mehr finden kann, auf möglichst geringen Dampfverbrauch sehen müssen. Die Kalkulation würde sich dann so stellen:

Wasserkraft:

1. Amortisation und Verzinsung der Anlage.
2. Laufende Betriebsausgaben.
3. Kosten des Eindampfens.
4. Differenz: die oben berechnete Ersparnis aus dem Kohlenverbrauch (90000).

Dampfkraft:

1. Amortisation und Verzinsung der Anlage.
2. Laufende Betriebsausgaben ohne Kraftstation.
3. Kosten des Eindampfens.
4. Kohlenverbrauch der Betriebsmaschinen, soweit deren Abdämpfe keine weitere Verwendung finden.

Frachtdifferenzen:

Vorausgesetzt, dass Löhne, Steuern u. s. w. in beiden Orten gleich sind, sind noch die zwischen beiden Orten bestehenden Preisdifferenzen der Rohmaterialien, sowie die Frachtdifferenzen bis zu den Hauptkonsumplätzen zu berücksichtigen.

Mir sind die Quantitäten Lauge, die pro Pferdestärke und Stunde hergestellt werden können, im Momente nicht bekannt. Wenn aber mit einer Pferdestärke stündlich 1 cbm Lauge mit 70 kg *NaOH* erzeugt werden könnte, dann würden die laufenden Kosten für die Betriebskraft mit Null einzusetzen sein, genau wie bei einer Wasserkraftanlage. Man muss eben berücksichtigen, dass beim Eindampfen nur die latente Wärme in Frage kommt, während für den Betrieb einer Dampfmaschine nur die Dampfwärme zu berücksichtigen ist. Soviel ich mich entsinnen kann, ist der Kraftverbrauch für die Erzeugung von 1 cbm Lauge pro Stunde wesentlich grösser als wie 1 Pferdestärke. Man wird in solchen Fällen statt im Triple-Effet im Simple- oder Double-Effet eindampfen, oder die Apparate so gross nehmen, dass man Kompoundmaschinen ohne Kondensation verwenden kann. Wir sehen also, dass die Betriebskraft für eine solche Anlage fast nichts kosten kann und dass sich daher der Betrieb mit Dampfmaschinen an Orten mit billigen Kohlenpreisen wesentlich billiger gestalten kann, als an Orten mit Wasserkräften und hohen Kohlenpreisen.

Wie gross bei elektrochemischen Betrieben der Einfluss der Laugenverarbeitungskosten sein kann, ersieht man, wenn man die Kohlenpreise von etwa 70 Mark pro Waggon in Bitterfeld und von etwa 400 Mark pro Waggon in franz. Savoyen vergleicht. (Der Braunkohlenpreis in Bitterfeld ist ja niedriger; der Preis von 70 Mk. ist daher zu verstehen für eine Kohlenmenge, die den gleichen Heizwert wie ein Waggon Steinkohle hat.)

Herr von Miller: Nur ein paar Worte. Erstens war es natürlich nur die Aufgabe meines Vortrages, klarzustellen, was die verschiedenen Kräfte kosten. Ob im speziellen Falle die eine oder die andere Kraft für Sie vorteilhafter ist, das zu erörtern war nicht meine Aufgabe, sondern wird Aufgabe jedes einzelnen Elektrochemikers sein. Es giebt Fabriken, denen es hauptsächlich darum zu thun ist, in der Nähe eines Kalklagers zu sein, dann wieder Fabriken, bei denen es sich darum handelt, hauptsächlich in der Nähe von



Salzbergwerken zu sein, ferner wiederum Fabriken, welchen es darum zu thun ist, die Kohlen möglichst nahe zu haben. Alles dies sind Punkte, über welche Sie als Elektrochemiker allein zu entscheiden haben. Meine Erläuterungen sollten nur über eine allerdings sehr wichtige Frage, welche hierbei in Betracht kommt, nämlich über die Kosten der Kraft, Ihnen einige Anhaltspunkte geben.

Was die Gichtgasanlagen anbelangt, so möchte ich bemerken, dass es natürlich eine Frage der Konkurrenz sein wird, ob diese Gase viel billiger als ich angenommen habe, abgegeben werden. Geben die Fabriken diese Gase billiger ab, als sie durch die Dampfmaschinen-Konkurrenz gezwungen sind, so geschieht dies zu ihrem eigenen Schaden.

Ich glaube, dass Sie die hier gegebenen Zahlen als Grundlage für Ihre Kraftberechnungen annehmen dürfen und dass es Ihnen ein Leichtes sein wird, auf Grund derselben auch für andere Verhältnisse die Umrechnung vorzunehmen (Beifall).

(Fortsetzung folgt.)

INTERNATIONALER KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS.

(Fortsetzung und Schluss von Seite 122.)

Betreffs der internationalen Einigung über die Bezeichnungsweisen elektrochemischer Einheiten schlägt Le Blanc vor, die in Wien 1898 vorgeschlagenen und durch die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft angenommenen folgenden Definitionen zu Grunde zu legen:

1. Die Leitfähigkeit wird in Ohm-Centimetern ausgedrückt. Ein Körper besitzt die Leitfähigkeit Eins, wenn ein Cylinder aus dem Körper von 1 qcm Grundfläche und 1 cm Höhe einen Ohm Widerstand hat.

2. Die molekulare Leitfähigkeit ist der Quotient: Leitfähigkeit durch die Anzahl Gramm-Moleküle, die in einem Centimeterwürfel gelöst sind.

3. Die Elektrizitätsmenge, die zur Ausscheidung eines Grammäquivalentes nötig ist (96540 Coulombs), wird durch den Buchstaben F bezeichnet, um an den Namen Faraday zu erinnern.

Ferner schlägt Le Blanc vor, die Bezeichnungsweisen zu wählen, welche Kohlrausch und Holborn in ihrem klassischen Buch „Leitvermögen der Elektrolyte" vorgeschlagen haben:

1. Die elektrische Leitfähigkeit (oder spezifische Leitfähigkeit) eines Körpers wird durch $\varkappa$[1]) bezeichnet (griechisch Kappa).

2) Die äquivalente Konzentration einer Lösung wird durch η[2]) bezeichnet (d. h. η-Gramm-Aequivalente sind in einem Kubikcentimeter gelöst). Die äquivalente Verdünnung ist $\varphi = \frac{1}{\eta}$.

3. Die äquivalente Leitfähigkeit ist durch $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ ausgedrückt.

4. Die elektrolytischen Beweglichkeiten von Anion und Kation sind l_A und l_K; man hat also $l_A + l_K = \Lambda$ und $\frac{l_A}{\Lambda}$ oder $\frac{l_A}{l_A + l_K} = n$.

5. Die Geschwindigkeiten, ausgedrückt in Centimetern durch Sekunden für eine Potentialdifferenz von 1 Volt pro Centimeter, werden durch U für Kationen und V für Anionen bezeichnet.

Für die Beratung dieses Gegenstandes wurde eine Kommission gewählt.

Blondin wendet sich gegen einige der Vorschläge Le Blancs, z. B. werde φ schon für die Feldintensität benutzt; zwischen gerade und geneigt stehenden Buchstaben zu unterscheiden, z. B. P und P, wie Maxwell es gethan hat, sei unpraktisch, da sie im Manuskript schlecht zu unterscheiden seien. Blondin schlägt vor, ausser dem griechischen und lateinischen Alphabet auch ad hoc gemachte Zeichen zu wählen, die sich leicht deutlich schreiben lassen, z. B. aus der Stenographie, für die die Druckereien dann natürlich Typen beschaffen müssten.

In einem Vortrage: Augenblicklicher Stand der Elektrochemie, angewandt auf organische Stoffe, bringt C. Marie eine eingehende Uebersicht über die Geschichte der organischen Elektrochemie und beleuchtet die Wichtigkeit dieses Gegenstandes für die Industrie.

H. D.

1) Nicht K, wie in dem französischen Berichte angenommen wird.

2) Nicht n, wie in dem französischen Berichte angenommen wird.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Unsere Gesellschaft wird dem am 20. Oktober zu eröffnenden Hofmannhause in Berlin ein Geschenk machen, bestehend aus einem Schranke, der die zur Zeit in Deutschland auf elektrochemischem Wege technisch dargestellten, bezw. darstellbaren Präparate enthält. Ein beizugebender Katalog soll die Sammlung erläutern. Wir haben uns an diejenigen Firmen gewendet, bei denen wir solche Präparate zu finden hofften, und sind von diesen in freundlichster Weise unterstützt worden. Wir bitten aber hierdurch alle unsere Mitglieder, denen eine unmittelbare Bitte nicht zugegangen, uns bei unserem Vorhaben durch Aufgabe von Bezugsquellen u. s. w. zu unterstützen.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 775. Voelker, Dr. S. A., Köln-Ehrenfeld, Venloer Str. 190.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 16. 18. Oktober 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers*.

(Fortsetzung.)

Metalle.

Alkalimetalle.

Natrium.

Von diesen Metallen hatte nur Deutschland, und zwar Natrium ausgestellt, für welches der deutsche Katalog einen einzigen Fabrikanten, die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., namhaft macht. Das Verfahren ist das bekannte Castnersche.

Erdalkalimetalle.

Calcium.

Moissan hatte den Ausstellungsbesuchern Gelegenheit gegeben, sich davon zu überzeugen, dass reines Calcium, nach seinem Verfahren der Elektrolyse von Calciumjodid, entgegen den Angaben chemischer Lehrbücher, ein weisses Metall ist. Die Ausstellung war um so interessanter, als wohl nur wenige Chemiker je so grosse Mengen dieses Metalles gesehen hatten. Erwünscht würden nun Untersuchungen darüber sein, woher die ausgesprochen gelbe Farbe des aus Salzgemischen nach Bunsen und Matthiessen bisher erhältlichen Calciums stammt.

Magnesium.

Auch Magnesium war, gleich dem Natrium, nur von einem deutschen Fabrikanten, der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., ausgestellt. Das Verfahren der Herstellung dieses Metalles durch Elektrolyse von geschmolzenem Carnallit ist aus neueren Lehrbüchern (Borchers, Elektrometallurgie, II. Auflage, 1895) so bekannt, dass wir an dieser Stelle von einer Beschreibung desselben absehen können.

Erdmetalle.

Aluminium.

Unter den Aluminium-Fabrikanten, welche die Pariser Ausstellung beschickt haben, sei die Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue als älteste der existierenden Aluminium-Fabriken in erster Linie genannt. Die erste Fabrik wurde zu Salindres (Gard) im Jahre 1859 auf Grund des Verfahrens von Henry St. Claire-Deville eingerichtet und bis zum Jahre 1889 nach demselben Verfahren betrieben.

Um diese Zeit musste die Gesellschaft infolge der seitens der elektrochemischen Werke hervorgerufenen wirksamen Konkurrenz ihre Fabrikation einstellen. Sie erwarb sich jedoch im Jahre 1897 eine grosse Wasserkraft zu Saint-Michel (Savoie), wo sie nun Aluminium nach dem Verfahren von Hall fabriziert. Die Fabrik liegt am linken Ufer des Arcflusses in der Nähe seines Zusammenflusses mit der Valloirette. Diese Kraftanlage macht ein Gefälle von 134 m, und damit eine Kraft von 3500 Pferdestärken nutzbar. Augenblicklich wird ein Projekt ausgearbeitet, um das Gefälle auf 600 m zu erhöhen. Alle für die Fabrikation des Aluminiums notwendigen Rohstoffe werden von der Gesellschaft selbst fabriziert, z. B. die Kohlenanoden in Saint-Michel, die Thonerde und die Fluoride in der Fabrik zu Salindres (Gard). Das von der Gesellschaft hergestellte Aluminium besitzt eine Reinheit von 99,5 bis 99,75 %. Bemerkenswert waren die vorzüglichen Gussstücke, welche die Gesellschaft zur Ausstellung gebracht hatte. Das Vergiessen des Aluminiums macht bekanntlich grosse Schwierigkeiten, weshalb man das Metall bisher, wenn auch in geringen Mengen, mit anderen Metallen, z. B. Nickel, legierte; die Gussstücke der Compagnie bestanden jedoch aus reinstem Aluminium.

Eigentümlicherweise befanden sich die Ausstellungen der nach Héroult arbeitenden Werke, der Société Elektrométallurgique und der British Aluminium Company, nicht in der elektrochemischen, sondern in der metallurgischen Abteilung. Schon in dem Abschnitt über Wasserkräfte wurde eins der Werke (La Prag) der Société Elektrométallurgique in seinen maschinellen Anlagen besonders berücksichtigt;

über das Verfahren selbst brauche ich heute nichts mehr zu sagen. Von geschichtlichem Interesse dürften jedoch die vor dem internationalen Kongresse für Bergbau und Metallurgie in Paris gemachten Mitteilungen Héroults über die Entstehung seines Verfahrens sein. Ueberzeugt, dass die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums zu einem praktischen Ziele führen müsse, wendete Héroult nach vielen vergeblichen Versuchen der Elektrolyse wässeriger Aluminiumsalzlösungen seine Aufmerksamkeit der Verarbeitung wasserfreier Aluminiumverbindungen im Schmelzflusse zu. Bei einem der Versuche, bei welchem Kryolith als Elektrolyt diente, beobachtete er, dass trotz der niedrig gehaltenen Temperatur die eiserne Kathode schmolz. Das geschmolzene Metall erwies sich als Legierung von Aluminium und Eisen. Bei weiteren Versuchen, den Schmelzpunkt des Kryolythes durch Beimischung von Aluminium-Natriumchlorid zu erniedrigen, wurde die Anode so stark angegriffen, dass zur Ermittelung der Ursache dieser Erscheinung die angewandten Salze und die Schmelze einer genauen Untersuchung unterzogen wurden. Hierbei stellte sich nun heraus, dass das vermeintliche Doppelchlorid das Aluminium fast vollständig als Aluminiumoxyd enthalten hatte, was ja leicht erklärlich ist, da der Fabrikant das Produkt durch Eindampfen der wässrigen Lösung von Aluminium-Natriumchlorid erhalten zu können geglaubt hatte. Dies Ergebnis veranlasste Héroult dann zur Verwendung von Aluminiumoxyd mit Kryolith als Flussmittel. Auch den Gegenbeweis gegen die Behauptung anderer Elektrochemiker, Aluminiumoxyd sei nicht elektrolysierbar, hat er dadurch erbracht, dass er reines elektrisch geschmolzenes Aluminiumoxyd ohne jedweden anderen Zusatz unter Metallabscheidung elektrolysierte. Andrerseits stellte er fest, dass bei der Elektrolyse von reinem Kryolith wenig oder gar kein Fluor an der Anode frei wurde. Die von dem ausgeschiedenen Aluminium befreite Schmelze ergab bei der Auslaugung einen unlöslichen Teil, Kyrolith, und einen löslichen Teil, saures Natriumfluorid. Wird die Elektrolyse bei sehr hoher Temperatur ausgeführt, so wird kein Aluminium ausgeschieden; dagegen lässt sich das Entweichen von Natriumdämpfen feststellen. Die aus dieser Beobachtung zu ziehenden Schlüsse sind naheliegend genug, um uns einer näheren Ausführung desselben hier zu überheben. Ausser der British Aluminium Company hatten sich nicht-französische Aluminiumfabriken der Ausstellung so gut wie ferngehalten; es arbeiten ja ohnedies zwei derselben, Aluminium-Industrie-G.-G. (Neuhausen, Rheinfelden und Lend-Gastein) und die British Aluminium Company (Foyers in Schottland) nach Heroult, die dritte, die Pittsburgh Reduction Company (Niagara-Falles, Nordamerika) verwendet gleich der Société d'Alais et de la Camargue das Hallverfahren; sie hatte nur einige kleine Metallmuster ausgelegt.

Die Gesamt-Aluminiumproduktion der genannten Werke belief sich auf nahezu 6000 t im Jahre 1899.

Wie schon der verstorbene Direktor der Pittsburgh Reduction Company, Herr Hunt, richtig ausführte, steht heute die Frage der Vergrösserung des Absatzgebietes für Aluminium weit mehr im Vordergrunde, als die der Verbesserung der Fabrikationsmethoden. Der Raumeinheit nach ist Aluminium heute billiger als Messing; der allgemeineren Verwendung dieses Metalles standen aber bisher die Schwierigkeiten beim Giessen und Löten desselben im Wege. Während man erstere früher nur durch Legierung des Aluminiums mit geringen Mengen anderer Metalle zu umgehen suchte, hat die Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, wie schon eingangs erwähnt, vorzügliche Gussstücke aus reinstem Aluminium erhalten, und zwar durch Verwendung sehr grosser verlorener Köpfe.

Die Verwendung des Aluminiums zu Geräten und Apparaten, besonders auch für chemische Zwecke, wird ohne Zweifel durch ein auch für andere Modelle verwendbares Verfahren der Firma W. C. Heraeus-Hanau zum Verschweissen von Metallblechen und anderen Metallkörpern nicht unwesentlich gefördert werden. Nach diesem leider noch nicht mitgeteilten Verfahren sind Aluminiumbleche ohne Verwendung irgend welcher Lötmittel so miteinander verschweisst worden, dass die Nähte fast vollständig dem Auge entschwunden waren und die Verbindung eine so vollkommene geworden war, dass nach diesem Verfahren hergestellte Röhren fast dieselbe Druckfestigkeit hatten, wie gleich dimensionierte nahtlos gezogene Röhren. Nach weiteren

Mitteilungen der Fabrikanten lässt sich das Verfahren ebensowohl mit dünnen Blechen, wie mit dicken Platten ausführen und ist deshalb der weitgehendsten Anwendung in der Technik fähig. Nicht minder wichtig wird die Anwendung des Verfahrens auf die Verbindung von Drähten miteinander sein, nachdem sich in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Elektrotechniker immer mehr dem Aluminium zugewandt hat, indem sie für Fernleitungen in dem Aluminiumdraht einen wertvollen Konkurrenten für den Kupferdraht gefunden zu haben glauben. Auch hier bildete seither die Schwierigkeit, die Drahtenden miteinander zu verbinden, einen wesentlichen Hinderungsgrund für die Verwendung des Aluminiums. An dem aus zwölf Teilen zusammengesetzten Aluminiumdraht von ca. 8 mm Durchmesser und ca. 1,5 m Länge, welcher sich in der Ausstellung befindet, sind die Verbindungsstellen kaum noch zu finden.

Ausser den bereits erwähnten Fabrikanten hatte die Aluminium-Giesserei von Maxime Corbin (163 rue de Charonne, Paris) vorzügliche Gusswaren aus Aluminium und feineren Legierungen, ferner die Firma E. Legros (130 rue Oberkampf, Paris) beachtenswerte getriebene Waren, speziell Küchengeschirr, ausgestellt.

Auf die zum Teil mit den ausgesuchtesten Namen dekorierten Aluminium-Legierungen müssen wir verzichten, hier näher einzugehen, da sie nicht auf elektrochemischem Wege, sondern stets durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalle gewonnen werden.

Erzmetalle.

Gold.

Schon in dem ersten Teile dieses Berichtes spielte das Gold infolge der grossen Mannigfaltigkeit und des Reichtums der ausgestellten Golderze eine stark hervortretende Rolle; aber auch unter den metallurgischen und elektrometallurgischen Ausstellungen war die Gewinnung dieses Metalles, wenn auch nur durch eine Anlage, so doch in einer durchaus mustergültigen und ungemein lehrreichen Weise vorgeführt worden. Die Firmen Siemens & Halske, A.-G., und Siemens Elektrolysis, G. m. b. H. zu Berlin, hatten in Gemeinschaft mit der Rand Central Reduction Company Lim. zu Johannesburg ausser vorzüglich ausgeführten Modellen eine vollständige Extraktionsanlage für Golderze nach dem Cyanidverfahren in betriebsfähigem Maassstabe aufgestellt und thatsächlich auch in Betrieb vorgeführt. An Berichten über diese Arbeitsweise und ihre Erfolge hat es ja auch in der Zeitschrift für Elektrochemie nicht gefehlt. Zur Geschichte und zur Beurteilung des gegenwärtigen Standes der Entwicklung dieses Verfahrens werden jedoch folgende grösstenteils auf Angaben der obengenannten Firmen sich stützende Mitteilungen willkommen sein:

Dieses jetzt zu so grosser Bedeutung gelangte Verfahren ist gegen Ende des Jahres 1887 von Dr. Werner Siemens erfunden worden.

Es beruht auf der Thatsache, dass das Gold in Cyankaliumlösungen zu einem Gold-Kalium-Cyanide gelöst und aus diesen Lösungen elektrolytisch gefällt wird. Zuerst ist das Verfahren in Transsylvanien und in Sibirien versucht und später (1893) in den Goldbergwerksdistrikt von Transvaal eingeführt worden. Nach Ueberwindung der ersten Schwierigkeiten fanden die Vorzüge desselben bald so allgemeine Anerkennung, dass man es heute als eine der wichtigsten Goldextraktions-Methoden bezeichnen kann. Gerade in Transvaal hat es eine sehr ausgedehnte Anwendung gefunden, da hier die Bedingungen zu seiner Entwicklung ganz besonders günstige gewesen sind.

Bekanntlich schliesst sich die Cyanidlaugerei in fast allen Fällen der Amalgamation an, da sich durch diese Arbeit der Teil des Goldes leicht gewinnen lässt, welcher der Cyanidlaugerei entgehen würde, nämlich die gröberen Goldkörner, während andrerseits der Cyanidprozess wieder den Amalgamprozess dadurch ergänzt, dass er das der Amalgamation entgehende feinst verteilte Gold am schnellsten und sichersten in Lösung bringt.

Auf der Ausstellungsanlage wurden die dem eingangs schon erwähnten, improvisierten Bergwerke entnommenen afrikanischen Golderze in Blake schen Steinbrechern (geliefert von Frazers und Chalmers, Chicago) vorgebrochen, gesiebt, gepocht, über eine Amalgamierrinne (amalgamierte Kupferblechplatte) geschickt und auf einem Stossherde, „Frue Vanner“, mit endlosem, ansteigend sich bewegendem Herdbande zuerst von Pyriten und

gröberem Sande befreit. Die von dem Frue Vanner ablaufende Trübe schöpfte man in einen hochstehenden Bottich, in dessen Boden die feineren Sande liegen blieben und dadurch von den Schlämmen befreit wurden, dass man die die Schlämme noch suspendiert enthaltende Trübe stets über dem Niveau des unten sich ablagernden Sandes abfliessen liess, indem man durch Einsetzen von Brettern in die Nuten der in den Scheidungsbottich einspringenden Wände eines Ueberlaufes letzteren höher und höher baute. Man erhält auf diese Weise drei Produkte aus den Amalgamationsrückständen:

1. Die „Concentrates", bestehend aus Pyriten und gröberen Sanden;

2. Die „Tailings", bestehend aus feineren Sanden;

3. „Slimes", bestehend aus Thonschlamm und feinerem Sande.

Es ist ja leicht verständlich, dass den verschiedenen mechanischen Eigenschaften auch die Behandlung der einzelnen Produkte entsprechen muss. Die beiden ersteren laugt man in Filterbottichen aus, während man aus den Slimes, nachdem sie mit den Lösungsmitteln verrührt sind, die Goldlösung von dem Schlamme durch Dekantieren trennt. — Zur Laugerei dienen Lösungen mit 0,01 bis 0,1 % Cyankalium. Die grobkörnigsten und pyritischen Concentrate brauchen bei Verwendung von 0,05 bis 0,1 prozentigen Cyankaliumlösungen zwei bis drei Wochen, die Tailings fünf bis sieben Tage, die Slimes dagegen mit einer nur 0,01 prozentigen Cyanidlauge nur vier bis fünf Stunden bis zur Lösung des Goldes; auch erfordert das Absetzen des Schlammes und die Dekantation der Goldlösung im Mittel nur acht bis zwölf Stunden.

Während man anfangs nur Holz zum Bau der Bottiche benutzte, stellt man dieselben heute bei Neuanlagen und beim Ersatz alter Apparate nur aus Flusseisenblechen her. Die Grösse wählt man so, dass einer derselben das Durchsetzquantum eines Tages fasst. Für eine Tonne Tailings braucht man etwa 0,766 cbm; für eine Tagesleistung von 100 Tonnen sind daher Bottiche von mindestens 6 m Durchmesser und 3 m Höhe nötig. Die grössten bis jetzt erbauten Bottiche fassten 800 cbm. Die Filterbottiche erhalten einen auf den Boden gelegten Einsatz von Holzgitterwerk, welches mit Kokosmatten bedeckt wird. Für die aufzustellende Anzahl von Bottichen ist die Zeit der Laugerei maassgebend, indem man so viele Bottiche wählt, wie das durchzuarbeitende Tagesquantum Tage zur Auslaugung gebraucht. Die Füllung der Tailings-Bottiche geschieht entweder, und zwar meistens, in der schon oben erwähnten Weise unter Vermittlung von Schöpfrädern oder Schlammpumpen, wobei man auf die annähernd zehnfache Wassermenge zu rechnen hat, oder mittels Förderwagen. Die Entleerung der Bottiche sowohl von Lösung wie Rückständen erfolgt stets durch die Böden. Wenn auch im Prinzip die elektrolytische Fällung wie früher betrieben wird, so haben doch die Apparate, besonders in der Elektrodenanordnung, einige Aenderungen erfahren (vergl. Fig. 73 bis 76). Als Anoden dienen nach wie vor Eisenblechplatten *a*, als Kathoden Bleistreifen, welche in drei Reihen auf Halter *D* gehängt und lockenartig aufgerollt werden, um eine möglichst grosse, wirksame Fläche darzubieten. Die in Fig. 73 im Längsschnitt, in Fig. 74 in Ansicht von oben dargestellten Elektrosier-Bottiche sind in eine Anzahl Zellen eingeteilt, durch welche der bei *L* 1 eintretende und bei *L* 2 austretende Flüssigkeitsstrom unter Vermittlung der hohlen Zwischenwände *i*, von unten aufsteigend, geführt wird. Die Elektroden hängen parallel zur Längsaxe des Bottichs, ganz unter das Flüssigkeitsniveau *n* eintauchend. Unten stützen sich die Anoden auf Leisten *c*, seitlich werden sie durch Leisten *e* geführt und in ihrer Stellung gehalten. Die Verbindung der in dem ganzen Bottich parallel geschalteten gleichartigen Elektroden erfolgt durch die aus Fig. 76 ersichtlichen Drähte *s* für die Anoden, Drähte *b* für die Kathoden und durch Quecksilberkontakte.

Man arbeitet mit einer Stromdichte von 0,5 Ampère per Quadratmeter Elektrodenfläche, und braucht dann eine Badspannung von 2 Volt. Für einen 7 cm langen, 1,5 m breiten und 1 m hohen Bottich kann man auf rund 100 Ampère rechnen, unter welchen Verhältnissen täglich 50 cbm durch den Apparat hindurchfliessen und dabei entgoldet werden können. Die mit Gold sich bedeckenden Bleistreifen werden alle Monate aus den Fällgefässen entfernt, zu Barren verschmolzen, welche Goldgehalte von 1,5 bis 10 % aufweisen,

und dann abgetrieben; die hierbei erhaltene Glätte reduziert man wieder zu Blei, welches, zu

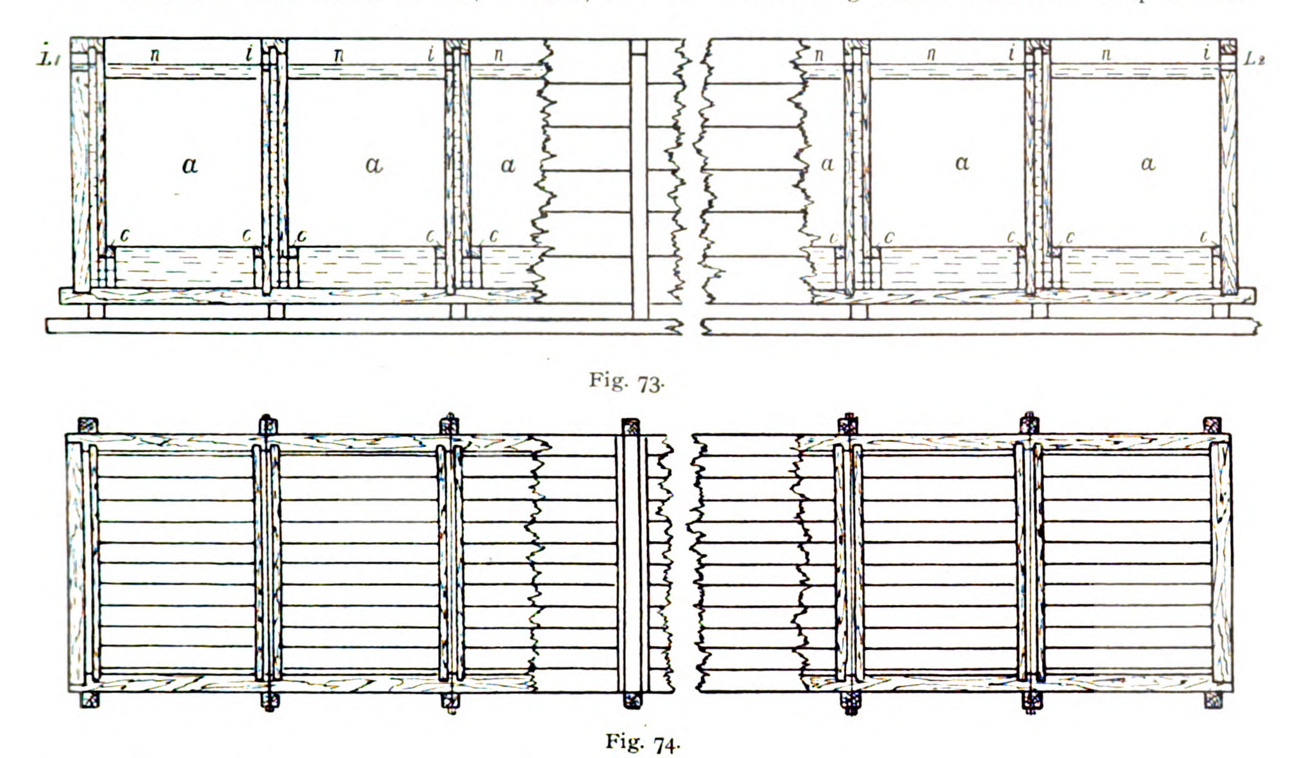


Fig. 73.

Fig. 74.

dünneren Blechstreifen ausgewalzt, wieder das Material zu neuen Kathoden liefert, während das auf einen Feinheitsgrad von 85 bis 90 % gebrachte, Silber und etwas Blei (0,25 bis 0,5 %) enthaltende Rohgold an Raffinerien abgegeben wird.

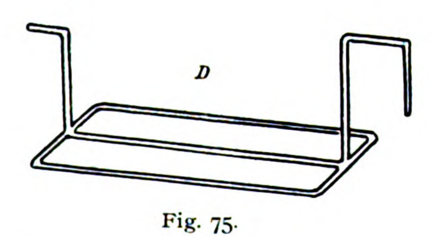


Fig. 75.

In Fig. 77 ist ein Uebersichtsplan über eine vollständige Anlage dargestellt. Es bezeichnen A^1-A^5 Laugebottiche; B^1 und B^2 Sammelbottiche, C^1-C^4 Fällgefässe, G einen Dampfkessel, H Dampfmaschine, J Pumpe, K Dynamomaschine, F^1, F^2 und D^1 Laugensammelbehälter.

Nicht alle Erze eignen sich für die Cyanidlaugerei. Für die Wahl dieser Arbeitsweise ist es von entscheidendem Einflusse, dass das Erz in erster Linie keine Cyan verbrauchende oder zerstörende Substanzen enthalte; auch muss es frei von Stoffen sein, welche die lösende Wirkung des Cyans beeinträchtigen. Zu letzteren gehören besonders Kupfer und

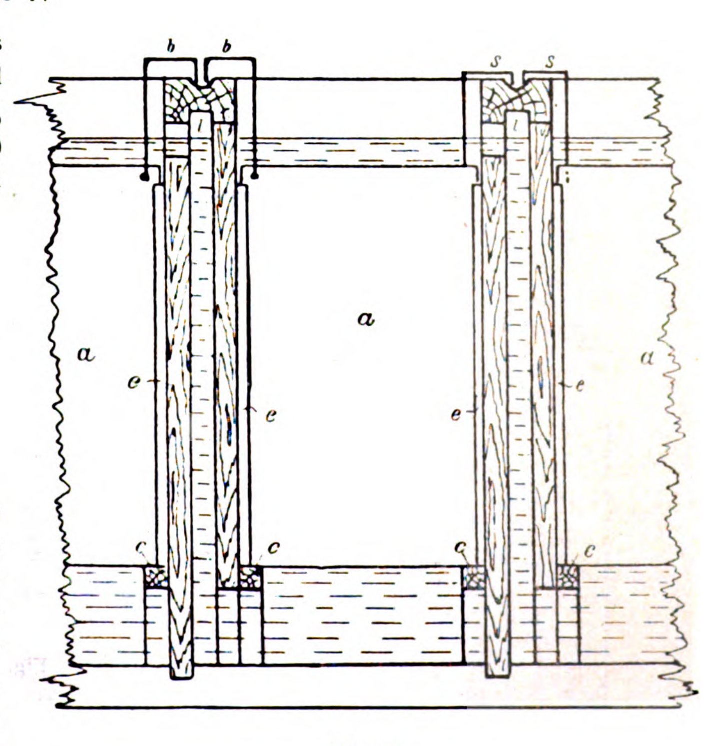


Fig. 76.

Zink, welche sich ja nicht selten in Golderzen finden. Auch organische Substanzen wirken reduzierend und dadurch der Lösung des Goldes

entgegen. In solchen Fällen pflegt man oxydierend wirkende Zusätze, wie Ferricyankalium, Permanganat u. a., zu machen; es genügt auch wohl reichliche Zufuhr von Luftsauerstoff. Dass sich das Verfahren vorwiegend für Erze oder Rückstände mit sehr fein verteiltem Golde eignet, ist ja selbstverständlich und oben schon einmal angedeutet. Es wurde ebenfalls schon erwähnt, dass sich die Cyanidlaugerei ganz vorzüglich zur Ergänzung der Amalgamation eigne, da bei dieser Arbeit vorwiegend das grobkörnige Gold gewonnen wird, welches die Cyanidlaugerei zu sehr in die Länge ziehen würde. Die reineren Gold führenden Pyrite sind leicht zu verarbeiten; arsen- und antimonhaltige Pyrite und Telluride geben aber erst nach vorgängiger Röstung befriedigende Resultate. Lockere und saure Erze müssen mit Wasser, bezw. Kalkmilch vorgewaschen werden, ehe man Cyan verwendet.

Fig. 77.

Die Kosten des Verfahrens wechseln natürlich sehr mit den lokalen Verhältnissen; sie belaufen

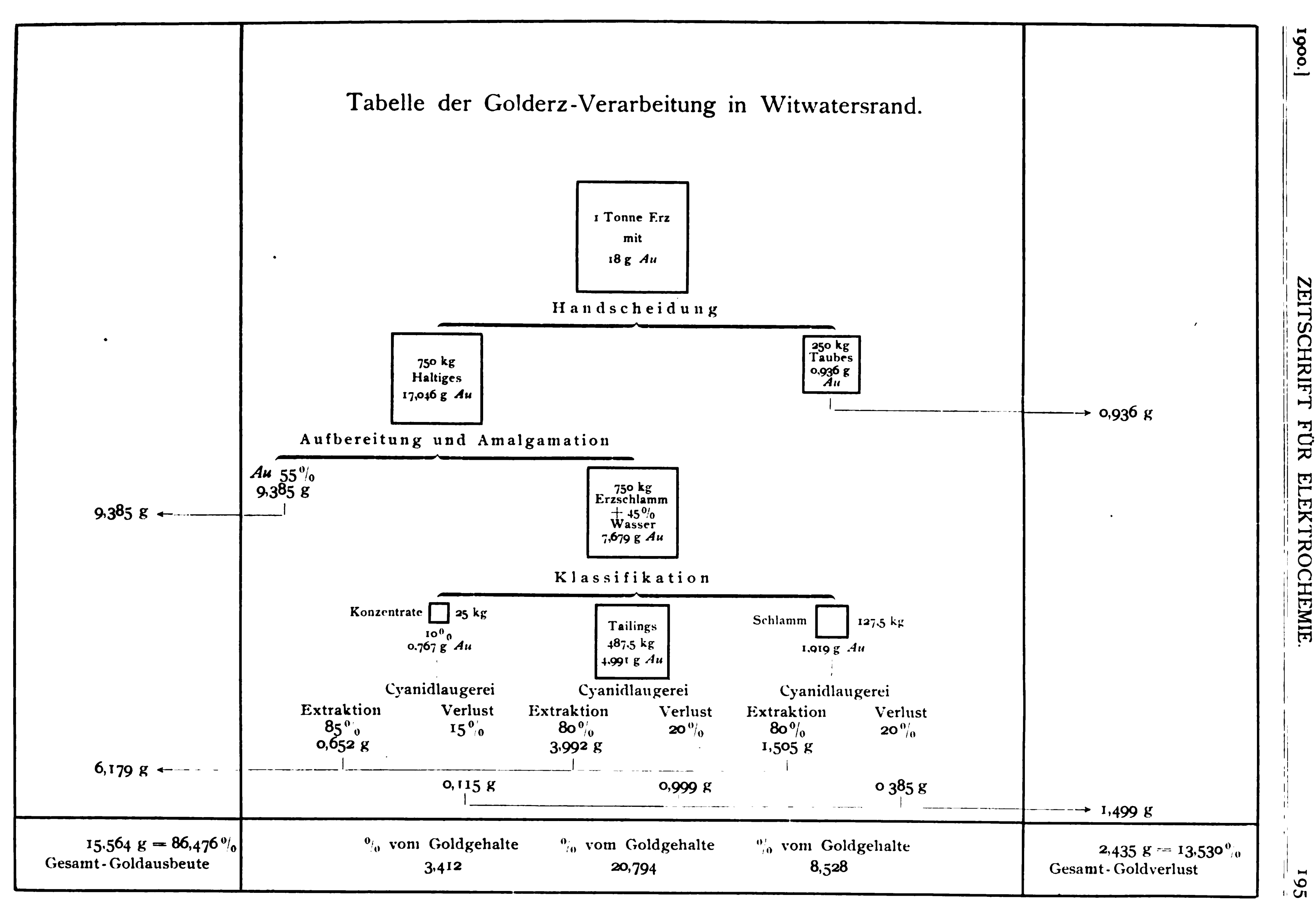


Tabelle der Golderz-Verarbeitung in Witwatersrand.
1 Tonne Erz mit 18 g Au
Handscheidung
750 kg Haltiges 17,046 g Au
250 kg Taubes 0,936 g Au
0,936 g
Aufbereitung und Amalgamation
Au 55 % 9,385 g
750 kg Erzschlamm + 45 % Wasser 7,679 g Au
Klassifikation
Konzentrate 25 kg 10 % 0,767 g Au
Tailings 487,5 kg 4,991 g Au
Schlamm 127,5 kg 1,019 g Au
Cyanidlaugerei
Extraktion 85 % 0,652 g
Verlust 15 %
0,115 g
Cyanidlaugerei
Extraktion 80 % 3,992 g
Verlust 20 %
0,999 g
Cyanidlaugerei
Extraktion 80 % 1,505 g
Verlust 20 %
0,385 g
9,385 g
6,179 g
1,499 g
% vom Goldgehalte 3,412
% vom Goldgehalte 20,794
% vom Goldgehalte 8,528
15,564 g = 86,476 % Gesamt-Goldausbeute
2,435 g = 13,530 % Gesamt-Goldverlust

sich in Transvaal auf etwa 2,50 Mk. per Tonne Amalgamationsrückstand. Die Goldausbeute wurde bei sorgfältiger Arbeit auf 75 bis 80% gebracht. (Siehe Tabelle Seite 195.)

Es ist begreiflich, dass das Siemenssche im Vergleich mit anderen Verfahren während der letzten Jahre einer eingehenden Kritik unterzogen worden ist, deren Gesamtergebnis unter parteilosen Beurteilern ein entschieden günstiges zu nennen ist.

Mc Arthur und Forrest, welche ja an der Entwicklung der Transvaaler Goldindustrie sehr lebhaften Anteil genommen haben, benutzten bekanntlich ebenfalls Cyankalium als Lösungsmittel, fällen das Gold dagegen mit Zink. Um jedoch die Zinkfällung wirksam durchführen zu können, ist eine wesentlich höhere Konzentration der Cyanidlösung, also ein weit grösserer Cyanverbrauch, erforderlich, als bei der elektrolytischen Goldfällung.

Betty hat diesen Uebelstand dadurch beseitigt, dass er die zur Fällung bestimmten Zinkspäne durch Eintauchen in eine Bleilösung mit etwa fünfprozentigem Blei überzieht. Er schafft so für den Fällungsprozess durch die verbleiten Zinkspäne zahllose kleine galvanische Zink-Blei-Elemente, in denen der Lösungspol, das Zink, nun so wirksam ist, dass die verdünnten Cyanidlösungen ebenfalls gut entgoldet werden. Ohne Zweifel ist hierdurch die Zinkfällung wesentlich verbessert worden, so dass ihre Anwendung für Versuchs- oder kleinere, mit häufigen Unterbrechungen arbeitende Betriebe durchaus zu empfehlen ist; in grösseren ununterbrochen beschäftigten Werken kann aber diese Methode mit dem Siemens-Verfahren nicht in Konkurrenz treten.

Sulmans Verfahren, nach welchem der Cyankaliumlösung vor der Laugerei Zusätze von Cyanchlorid oder Cyanbromid gegeben werden sollen, ist bei einigen schwierig zu verarbeitenden australischen Erzen zur Anwendung gekommen. Es würden sich in denselben Fällen wahrscheinlich auch die oben erwähnten Oxydationsmittel als wirksam erwiesen haben. Die Goldfällung geschieht mittels Zink.

Auf eine Anzahl anderer Verfahren: Keith, Andreoli, Cowper-Coles, Peletan-Clerici u. s. w. brauche ich nach allem, was ich gelegentlich der Berichte über dieselben in der Zeitschrift und in dem Jahrbuche für Elektrochemie gesagt habe, nicht mehr einzugehen. Sei es, dass sie keine Vorteile gebracht haben, sei es, dass das eine oder andere derselben den Betrieb unnötig verteuern oder komplizieren würde; die Debatte über diese Prozesse ist fast verstummt und mein Urteil darüber somit bestätigt. Die Fälle, in denen, wie oben bei Bettys Verfahren erwähnt, die Zinkfällung der elektrolytischen und speziell der Siemensschen Methode vorzuziehen sind, zählen zu den Ausnahmen. Die Verwendung der Siemens-Methode ist am unabhängigsten von den meisten Vorbedingungen, unter denen die übrigen Erfolge erhoffen können; selbst unter den zahlreichen mit Cyanidlaugerei arbeitenden Methoden ist sie, obwohl man natürlich am vorteilhaftesten die verdünntesten Lösungen benutzt, doch allen etwa gegebenen Konzentrationen und allen Unreinigkeiten gewachsen, an welchen andere Prozesse scheitern. Die Verleihung des Grand Prix in der Klasse Elektrochemie besonders für dieses Verfahren ist eine selten besser verdiente Auszeichnung für die Förderung einer wichtigen Industrie.

Von den oben genannten, in die Praxis bisher nicht eingeführten Verfahren war nur dasjenige von Cowper-Coles auf der Ausstellung vertreten.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nicht wässerigen Lösungen. L. Kahlenberg[1]). Journ. physic. Chemistry 4, 349—354 (1900). Verf. wurde durch seine Untersuchungen über die elektrolytische Lösungstension von Metallen gegen ihre Salzlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln vor die Frage gestellt, ob das Faradaysche Gesetz auch für nicht wässerige Lösungen Gültigkeit hat, eine Bedingung, ohne die die Nernstsche Formel hier nicht anzuwenden gewesen wäre. Die daraufhin angestellten Versuche sind in folgender Tabelle I zusammengetragen. Die Strommenge

1) Auf den Seiten 330, 583 und 622 des 6. Jahrganges versehentlich Kahlenburg genannt, worauf mich Herr K. freundlichst aufmerksam macht. H. D.



Tabelle I.

Lösungsmittel	Salz	Konzentration	Volt	Zeit Min.	Kathod.-fläche	Metall erhalten	Metall berechnet	Bemerkungen
Pyridin . . .	$AgNO_3$	0,1 norm.	2	75	15 qcm	0,3827	0,3849	Weisser, fester, polierbarer Niederschlag, wie aus Cyankalilösung.
„	„	„	2	60	60 „	0,7819	0,7836	desgl.
Anilin . . .	„	„	2	300	60 „	0,1780	0,1788	desgl.
Benzonitril .	„	0,8585 g in 10 ccm	1,9	34	15 „	0,1603	0,1612	desgl.
Chinolin . .	„	gesättigt	2	255	60 „	0,2452	0,2501	Zuerst schwarz, kohlenstoffhaltig. Erhitzt weiss und gut haftend. Nebenreaktionen des Chinolins.
Pyridin . . .	$Pb(NO_3)_2$	4,43 g in 50 ccm	3	317	15 „	0,0732	0,0714	50° C., Niederschlag grau, gut haftend.
Methylalkohol	$SbCl_3$	14%	1,8	60	20 „	0,2239	0,2280	Nicht gut haftende Krystalle.
„	$BiCl_3$	—	1,8	60	20 „	—	—	Schwammiger Niederschlag.

Tabelle II.

Silber angewandt	Silber erhalten	Volt	Zeit Minuten	Ampère pro qcm	Aussehen des Niederschlages	Lösungsmittel
0,3988	0,3970	2,08	575	0,00285	fest	Pyridin.
—	—	4,14	100	—	schwammig	„
0,8103	0,8103	2,12	1170	—	fest	„
—	—	2,16	367	0,00403	schwammig	50% Pyridin in Wasser.
0,3855	0,3823	2,16	340	0,00172	fest	50 „ „ „ „
0,3828	0,3841	1,68	1090	0,00217	„	25 „ „ „ „
0,3962	0,3960	1,68	450	0,00211	„	25 „ „ „ „
0,4026	0,4023	1,56	475	0,00238	„	12,5% „ „ „
0,3896	0,3898	1,28	490	0,00255	„	10% „ „ „
0,3663	0,3663	1,56	550	0,00236	„	5 „ „ „ „
0,7276	0,7264	1,28	805	0,00178	„	5 „ „ „ „
0,3829	0,3829	1,24	320	0,00241	„	5 „ „ „ „
—	—	1,16	210	0,00231	schwammig	2,5% „ „ „
0,2932	0,2930	1,52	1330	0,00201	fest	10% Aceton in Wasser.
0,2953	0,2850	1,64	110	0,00956	„	Wasser mit Anilin gesättigt.
0,3536	0,3369	2,04	720	0,00054	„	„ „ „ „

wurde durch ein gleichzeitig eingeschaltetes Silbervoltameter ermittelt, mit Silbernitratlösung von 1:7. Temperatur war 20°.

Verf. neigt zu der Ansicht, dass, abgesehen von Chinolin, die etwas zu geringen Ausbeuten dem Umstande zuzuschreiben sind, dass die Lösung dunkelfarbig wurde, auch die Niederschläge in den meisten Fällen hellbraun, jedoch bei schwachem Erwärmen weiss werdend. Die Versuche zeigen aber die Anwendbarkeit des Faradayschen Gesetzes auf diese Lösungen.

Im weiteren werden Versuche gemacht, die Metalle quantitativ auszufällen (Tabelle II).

Die Uebereinstimmung ist im allgemeinen gut, bei Anilin scheint die Silbermenge durch die reduzierende Wirkung des Anilins auf Silbernitrat beeinflusst zu sein, die besonders bei Belichtung stark ist. H. D.

GALVANISCHE ELEMENTE.

W. E. Case (Engl. Pat. 12171 und 12172). Der bereits durch seine Gas- und Kohle-Elemente bekannte Erfinder konstruiert eine **Oxydationskette**: Eisenchlorür | Eisenchlorid mit Platinelektroden. Durch Einblasen von Luft soll das Eisenchlorür oxydiert werden. Die Eisenchloridlösung reduziert er durch Schütteln (!) mit Kohlepulver. Und ein solcher Apparat soll als brauchbare Stromquelle dienen! E.

W. Ch. Callmann (Engl. Pat. 14300, 1899) lässt sich eine **Abart des deutschen Reichspost-Elementes** schützen; gegenüber der gebräuchlichen Form bietet die Erfindung wohl keinerlei Vorteile. E.

J. Y. Johnson (Engl. Pat. 22461, 1898). Die Erfindung betrifft eine recht kompendiös gebaute **Zink-Kohle-Chromsäurebatterie** mit Cirkulationsvorrichtung für zwei Flüssigkeiten. E.

J. A. Pfannenberg (Engl. Pat. 10911, 1899). Das Wesentliche der Erfindung besteht darin, dass die Elektroden des **Zink-Kohle-Salmiak-Elementes** möglichst nahe zu einander gebracht sind. E.

M. L. Severy (Am. Pat. 620855, 1899) konstruiert sehr umständlich eine Oxydationskette und nennt sie gemäss ihrer Anwendung **„thermochemische Batterie"**. Zwei wannenförmige Aluminiumgefässe und ein ebenso geformtes Thongefäss stehen ineinander. In dem unteren

Zwischenraume befindet sich $12\frac{1}{2}$ prozentige Salpetersäure, in dem oberen 60 prozentige Natriumphosphatlösung. Wird nun das System von oben her erwärmt, so soll Strom entstehen. Es kann zum Erhitzen Sonnenwärme benutzt werden, besser jedoch wirkt stärkeres Erwärmen durch Dampf. E.

AKKUMULATOREN.

Otto Lindner (D. R.-P. Nr. 104665, 1898). **Negative Elektroden** werden in folgender Weise hergestellt: Dünne, schief gerollte Bleistreifen werden mit ebenen Streifen aus Blei abwechselnd

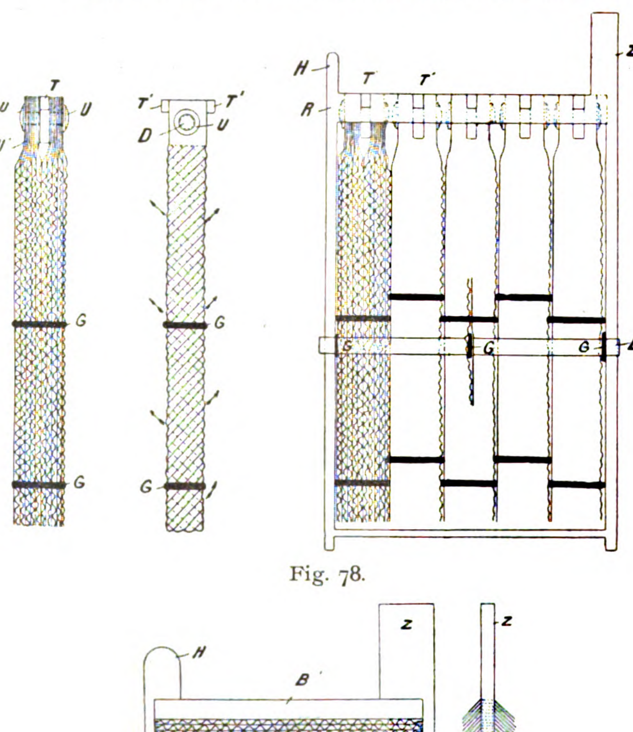


Fig. 78.

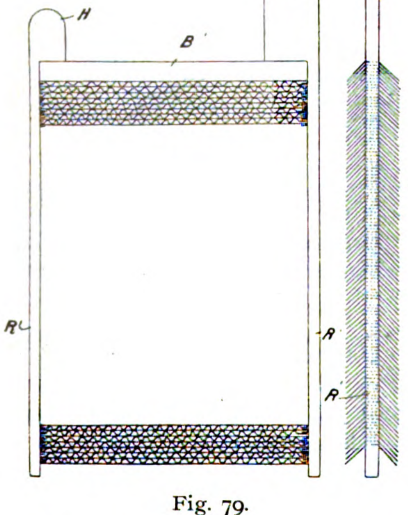


Fig. 79.

zu einem Bündel vereinigt und solche Bündel zu Platten zusammengefügt; **positive Platten** werden ähnlich hergestellt, es werden nur die Streifen dachförmig angeordnet (siehe Fig. 78 und 79). E.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Poröses Diaphragma für geschmolzene Elektrolyte. J. N. Darling. U. S. Amer. Pat. 641276, vom 16. Jan. 1900. Darling hat vor kurzem sich auf ein von verglasten Oxyden gebildetes Diaphragma ein Patent erteilen lassen, doch sind die Herstellungskosten desselben ziemlich hoch. Das jetzt von ihm zum Patent angemeldete, billiger herzustellende Diaphragma besteht aus Portlandcement und einem feuerfesten Oxyd, die gemischt in einen geeigneten Hohlcylinder gebracht werden und den meisten

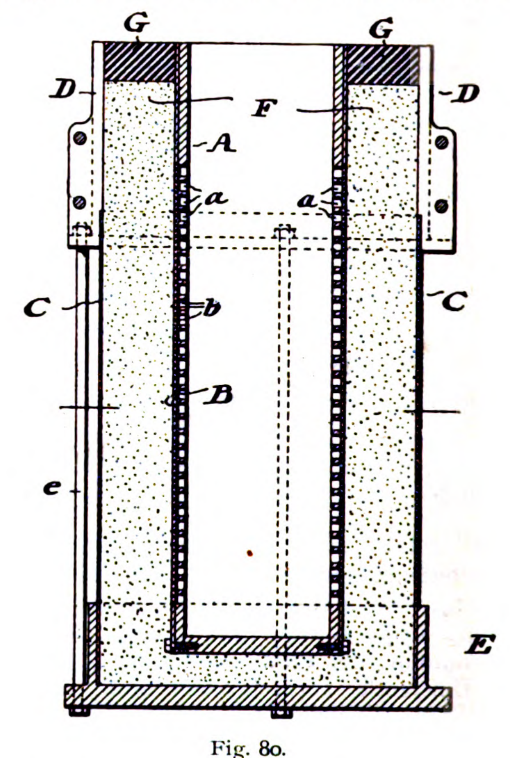


Fig. 80.

geschmolzenen Elektrolyten sehr gut widerstehen sollen. Fig. 80 zeigt ein fertiges Diaphragma. Die innere Wand des Hohlcylinders wird durch einen perforierten Eisencylinder (A, a) gebildet, an den sich eine sehr engmaschige Drahtgaze anschliesst (B, b), die äussere Wand einfach durch Metalldrahtgaze (C). Das Ganze ist von oben nach unten durchschnitten und in zwei Hälften geteilt (um den Apparat besser auseinandernehmen zu können), die durch den Ring D und den Boden E zusammengehalten werden; Boden und Ring werden durch drei Stäbe e zusammengeschraubt. Als Masse F, die oben mit einer Lage Portlandcement G bedeckt ist, bewährt sich gut eine Mischung von gebranntem Magnesit und Portlandcement. Calciniert man Magnesit bei Rotglut, so bildet es feste Klumpen von Magnesia. Diese werden zerkleinert und ausgesiebt zu bestimmter Korn-

grösse, mit dem gleichen Teil Portlandcement vermischt und mit Hilfe von Wasser in den Diaphragmen-Hohlcylinder geschlämmt. Diese Mischung soll gegen chemische Angriffe wie auch gegen die Wärme sehr widerstandsfähig sein. Um die Lokalreaktionen an den Metallwänden des Diaphragmas zu verkleinern, werden dieselben mit einer Stelle eines Nebenschlussdrahtes zwischen Anode und Kathode der Stromquelle elektrisch verbunden; genaueres über diese Anordnung enthält das Patent 710571.

In der englischen Patentschrift über dasselbe Diaphragma von J. D. Darling und C. L. Harrison (Nr. 23755, vom 30. Dez. 1899) wird kurz die Schaltung angegeben, die die Korrosion der metallischen Diaphragmateile verhindern soll. Sie sind einfach durch einen variablen Widerstand hindurch mit dem positiven Pol verbunden. Die Erfinder behaupten, gefunden zu haben, dass, wenn nur ein kleiner Teil des Stromes, etwa 5 %, direkt durch die Diaphragmenwände abgeleitet wird, die elektrolytische Zerstörung derselben vermieden bleibt. Wie die Erfinder auf dieses Mittel verfallen sind, und wie man sich die schützende Wirkung desselben denken kann, darüber schweigen sie sich aus. Denselben Apparat behandelt das U.-S. Am. Pat. Nr. 641438 vom 16. Jan. 1900.

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Darstellung und Eigenschaften von zwei Siliciumboriden SiB_3 und SiB_6. H. Moissan und A. Stock. Comptes rendus **131**, 139—143 (1900). Versuche in dem bekannten elektrischen Ofen, den Moissan gewöhnlich anzuwenden pflegt, die Boride durch direkte Vereinigung der Komponenten zu erhalten, scheiterten, weil die Temperatur nicht hoch genug war, auch die Wände des Ofens an der Reaktion teilnahmen. Kohlenöfen z. B. lieferten Borkohlenstoff und Carborund, ausserdem wirken bei diesen hohen Temperaturen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoff mit Leichtigkeit auf Bor und Silicium. Verf. stellten sich eine Röhre aus feuerfestem Thon her von 20 cm Länge und 4,5 cm Durchmesser. Die beiden Seiten waren durch Deckel geschlossen, welche zwei Kohlenelektroden von 3 cm Durchmesser hindurchliessen; Entfernung derselben 12 cm. An der Seite hatte die Röhre eine Oeffnung zum Füllen mit dem Ausgangsmaterial, fünf Teilen krystallisierten Siliciums und einem Teil reinen Bors. Die Kohlen waren durch feine Kupferfäden verbunden, um den Strom einzuleiten. Die seitliche Oeffnung, sowie die Deckel wurden mit feuerfestem Thon zugeschmiert und die Mischung mit Wechselstrom von 45 Volt und 600 Amp. 50 bis 60 Sekunden behandelt. Man erhielt so ein Bad von geschmolzenem Silicium, welches den Strom leitete und welches auf das Bor einwirkte. Der so erhaltene längliche Regulus wurde in einer Mischung von Fluorwasserstoff- und Salpetersäure gelöst, und zwar unter Kühlung, damit sich nur das Silicium, nicht aber die Siliciumboride lösten. Der unreine Rückstand wurde nun mit nicht entwässertem Natriumhydroxyd bei der Schmelztemperatur desselben eine halbe Stunde behandelt und die zurückbleibenden Krystalle erst mit kaltem Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit kochendem Wasser gewaschen und bei 130° getrocknet. Sie enthalten 80 bis 90 % SiB_6 und 10 bis 20 % SiB_3. Behandelt man die Mischung der beiden Boride mit kochender Salpetersäure, so wird das SiB_6 zerstört, SiB_3 bleibt zurück; erhitzt man sie dagegen mit entwässertem Natron (hohe Temperatur), so wird SiB_3 zerstört, SiB_6 bleibt zurück.

Beide Verbindungen sind sehr hart, härter als Rubin, jedoch wahrscheinlich weniger hart als Diamant. Dichte des SiB_3 ist 2,52, des SiB_6 2,47. Beide leiten die Elektrizität. Fluor greift sie bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinungen an, Chlor lebhaft bei Rotglut, Brom langsam bei der Schmelztemperatur des Glases, Jod ist wirkungslos. Luft und Sauerstoff oxydieren beide nur langsam, weil die gebildeten Oxydationsprodukte ein tieferes Eindringen der Reaktion verhindern. Halogensäuren wirken nicht ein, Schwefelsäure sehr langsam, konzentrierte Salpetersäure zerstört das SiB_6 schnell, das SiB_3 sehr langsam, geschmolzenes Natriumhydroxyd umgekehrt. Natriumnitrat ist wirkungslos, wohl aber wirkt eine Mischung von Karbonat und Nitrat sehr lebhaft. Analysen ergaben im Mittel:

	SiB_3 gef.	SiB_3 ber.	SiB_6 gef.	SiB_6 ber.
B	53,97	53,75	69,17	69,91
Si	46,1	46,25	29,81	30,09.

Das SiB_6 enthielt eine geringe Menge Eisen (1 %) wahrscheinlich als Silicid. H. D.

SPRECHSAAL.

Elektromagnetische Aufbereitung.

Zur Berichtigung des Artikels über elektromagnetische Aufbereitungen in dem Jahrbuche für Elektrochemie (Bd. 6, S. 267) ersuchte uns die Metallurgische Gesellschaft zu Frankfurt a. Main um Aufnahme der nachstehenden Angaben:

„Hinsichtlich der Wirkungsweise des Mechernicher Apparates beziehen wir uns auf die Zahlen-



angaben von Langguth (Zeitschr. für Elektrochemie, Bd. 6, S. 505) und greifen zum Vergleiche folgendes Beispiel heraus:

Um Zinkblende völlig zu beeinflussen, benötigt der genannte Apparat bei einer Zuführungsbandgeschwindigkeit von 30 m per Minute einen elektrischen Energieverbrauch von 1000 Watt (Abstand vom Extraktionspol 1 mm!).

Beispielsweise weist dagegen einer unserer Apparate, der sich an verschiedenen Orten im Betrieb befindet, ebenfalls bei schwachmagnetischer Blende, folgende Daten auf:

Bei einer Bandgeschwindigkeit von 33,9 m per Minute, je nach Korngrösse des Materials, 400 bis 500 Watt, und zwar im wirklichen Betrieb, während noch dahingestellt bleiben muss, ob die obigen Angaben Langguths auch für die Praxis Geltung haben. Dieser Wetherill-Apparat braucht somit weniger als die Hälfte an elektrischer Energie wie der Apparat des M. B. A. V.

Noch günstiger stellt sich der Vergleich für unseren Apparat hinsichtlich des mechanischen Kraftverbrauches sowie des Verschleisses, da durch eine besondere Konstruktion die Abnutzung der Transportorgane fast vollständig vermieden ist und demgemäss auch die Wartung solcher Apparate die denkbar einfachste ist.

Das Durchsetzquantum eines Mechernicher Apparates von 30 cm Polbreite beträgt nach einem von M. B. A. V. veröffentlichten Reklamecirkular für Granat-Extraktion bei einer Korngrösse von etwa 3 bis 4 mm 600 bis 800 Kilo pro Stunde.

Wir verarbeiten von dem gleichen Material auf unserem Apparate bei derselben Polbreite 1200 bis 1600 Kilo per Stunde."

Zu obigem sei kurz bemerkt, dass sich das Urteil des Referenten auf einen Vergleich der ursprünglichen Wetherill-Apparate mit den jetzigen Apparaten des Mechernicher Bergwerkvereins stützt. Beide Apparate wurden dem Referenten, wie dies auch in dieser Zeitschrift wie im Jahrbuche für Elektrochemie betont worden ist, vorgeführt. Die Beurteilung der Leistungsfähigkeiten der neuesten Apparate beider Gesellschaften ist, wie in dem citierten Jahrbuchartikel ausdrücklich betont wurde, erst möglich, wenn die noch schwebenden Patentangelegenheiten erledigt sind und die Apparate der beiden konkurrierenden Firmen jedem Interessenten vorgeführt werden können.

Borchers.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Unsere Gesellschaft wird dem am 20. Oktober zu eröffnenden Hofmann-Hause in Berlin ein Geschenk machen, bestehend aus einem Schranke, der die zur Zeit in Deutschland auf elektrochemischem Wege technisch dargestellten, bezw. darstellbaren Präparate enthält. Ein beizugebender Katalog soll die Sammlung erläutern. Wir haben uns an diejenigen Firmen gewendet, bei denen wir solche Präparate zu finden hofften, und sind von diesen in freundlichster Weise unterstützt worden. Wir bitten aber hierdurch alle unsere Mitglieder, denen eine unmittelbare Bitte nicht zugegangen, uns bei unserem Vorhaben durch Angabe von Bezugsquellen u. s. w. zu unterstützen.

Bis jetzt sind uns zur Verfügung gestellt worden:

Chlor, Natrium, Magnesium, Zinn, Kupfer, Silber, Gold, elektrolytische Metallniederschläge.

Aetznatron, Aetzkali, Laugen, Kaliumcarbonat, Bromkalium, Kaliumpermanganat.

Ammoniumpersulfat.

Calciumcarbid, Chlorkalk.

Ferricyankalium, Chromsäure, Bleiweiss.

Jodoform, Vanillin, Saccharin.

Adressenänderungen.

Nr. 232. Wiernik, jetzt: Fabrikbesitzer, Halle a. S., Henriettenstr. 15.

„ 709. Thiel, jetzt: Schweidnitz, Petersstr. 18, I.

„ 753. Tafel, jetzt: Würzburg, Haugerring 13½, I.

„ 755. Wickop, jetzt: Directeur technique de la Ste'an Antwerp Chemical works, Beersse, Post Ryckevorsel, Belgien.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 17. 25. Oktober 1900. VII. Jahrgang.

VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 6. bis 8. August 1900 im eidgen. Chemiegebäude in Zürich.

Erste Sitzung Montag, den 6. August, vormittags 9 Uhr.

Vorsitzender: Herr Professor Dr. van't Hoff.

(Fortsetzung.)

Präsident: Ich möchte nunmehr Herrn Prof. Lorenz bitten, das Wort zu seinem Vortrage zu ergreifen.

Herr Professor Dr. Richard Lorenz-Zürich:

ÜBER DIE AUSBILDUNG DES ELEKTROCHEMIKERS.

Hochansehnliche Versammlung! Mir ist von dem Vorstande der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft der ehrenvolle Auftrag geworden, heute vor Ihnen über die Ausbildung des Elektrochemikers zu sprechen. Es wäre meine Pflicht gewesen, mich zuvor bei denjenigen Kollegen, denen der Unterricht der Elektrochemiker ebenfalls obliegt, nach ihren Ansichten und Lehrplänen zu erkundigen. Dies ist mir leider bei der Kürze der Zeit nicht mehr möglich gewesen. Was Sie also hören werden, ist nur die Meinung, die ich mir selbst über diesen Gegenstand gebildet habe.

Zunächst wollen wir die Grundfrage aufwerfen, ob dem Elektrochemiker eine gesonderte Existenzberechtigung neben anderen Fachleuten zukommt? Ich glaube, dass dieses der Fall ist. Das Bedürfnis ist da, das beweisen die vielen jungen Doktoren der Elektrochemie, welche jährlich aus den verschiedenen Laboratorien in die Praxis wandern und dort ihren Erwerb und ihr Fortkommen finden!

Freilich, ob dieser Standpunkt schon an allen Schulen durchgedrungen ist, ob alle Kollegien, Senate, Direktionen, Behörden und Regierungen denselben schon in seiner ganzen Tragweite begriffen oder gar ergriffen haben, das ist eine andere Frage, die wohl nicht immer zu bejahen sein dürfte. Der Kampf um die Existenz und Anerkennung des Faches der Elektrochemie wird gewiss noch an vielen Stellen toben. Sein Hauptfeind ist die Einseitigkeit, mit welcher die Chemiker im allgemeinen bis vor kurzem und vielfach jetzt noch an einzelnen Universitäten ausgebildet werden. Wir wissen es heutzutage ja nun allmählich, dass man unter einem „nach allen Richtungen wohl ausgebildeten chemischen Doktor“ oft weiter nichts als einen speziellen Organiker verstand. Wenn sich auch dieser Zustand insofern gebessert hat, als der Kandidat infolge des Verbandsexamens wenigstens einiges aus der analytischen Chemie mitbringen soll, so fehlen ihm doch noch an allen Ecken und Enden die grundlegenden physikalisch-chemischen und besonders anorganischen Kenntnisse, geschweige denn, dass er höheren und wissenschaftlichen Unterricht in diesen Fächern speziell genossen hätte; von einem auf breitester Basis aufgebauten Wissen ist nicht die Rede.

An einzelnen Polytechniken ist das ja vielfach anders. Dort konnte der anorganische Geist durch die Vorlesungen über technische Chemie und Metallurgie niemals einschlafen, und daher hat z. B. auch am hiesigen schweizerischen Polytechnikum die Elektrochemie leicht Wurzel fassen können; sie fand hier ausserdem den Boden geebnet durch das Prinzip, jede Richtung bei der Ausbildung des Chemikers thunlichst heranzuziehen. Aber thatsächlich ist auch hier noch nicht alles erreicht, was erstrebt werden müsste, um den Elektrochemiker vollständig auszubilden. —

Da die Elektrochemie, wie bekannt, der am meisten entwickelte Zweig der physikalischen Chemie ist, so ist von vornherein eine möglichst gleichmässige Ausbildung sowohl in Chemie, wie in Physik zu fordern. Ich glaube ferner sicher zu sein, dass ausserdem der Elektro-

chemiker in der Praxis viel mehr konstruktiven und maschinellen Sinn bethätigen muss, als z. B. ein Organiker. Schon allein der innige Konnex, mit welchem die elektrochemischen Anlagen mit den maschinellen Anlagen der Dampfkraft, Wasserkraft und der Elektrotechnik stehen, verbürgt diese Ansicht.

Des weiteren kommt das Bethätigungsfeld des Elektrochemikers hinzu, es ist mehr als irgend ein anderer Zweig der Chemie mit der anorganischen Seite dieser Wissenschaft verwachsen. Bedeutet doch das Auftreten der physikalischen Chemie und Elektrochemie besonders in Deutschland geradezu ein Wiedererwachen der seit einem halben Jahrhundert dort fast gänzlich entschwundenen anorganischen Chemie und auch Industrie.

Ich füge nun diesen allgemeinen Gesichtspunkten der Ausbildung einige spezielle hinzu.

Die moderne Elektrochemie ist eine exakte Wissenschaft, und ihr Wissen ruht auf dem Boden der Mathematik. Es muss daher gewünscht werden, dass jeder Elektrochemiker die Grundlagen der höheren Mathematik beherrscht und mit der Differential- und Integralrechnung zu operieren vermag. Das zu wünschende Lehrprogramm kann mit dem Hinweis auf das ausgezeichnete Buch von Nernst und Schoenflies: „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften" erledigt werden. Das Buch ist ja eigens für den Physikochemiker und Elektrochemiker geschrieben.

Wenn aber der Student das Pensum, welches in diesem Buche gegeben ist, absolviert hat, kann er sich anderseits für die meisten Zwecke als genügend mathematisch vorgebildet betrachten. Für eine weitere Ausbildung, namentlich in den ersten Semestern des Studiums, würde ich nicht eintreten. Wer sich später intensiver mit thermodynamischen oder chemodynamischen Aufgaben zu beschäftigen hat, dem wird es ein leichtes sein, sein mathematisches Wissen an der Hand der auftauchenden Probleme zu erweitern. Denn gerade an der Hand der Probleme gewinnt die Mathematik für uns Naturforscher erst rechtes Leben. Man gebe dem Studenten daher eine tüchtige, mehr intensive als extensive mathematische Grundbildung, stosse ihn in das Meer der naturwissenschaftlichen Probleme hinaus — und lasse ihn schwimmen!

Die Stellung der Physik zur Elektrochemie und physikalischen Chemie kann nicht besser, als durch die Worte meines Lehrers und Freundes W. Nernst gekennzeichnet werden, welcher sagt:

„Die physikalische Chemie ist offenbar in neuerer Zeit deshalb zu allgemeinerer naturwissenschaftlicher Bedeutung gelangt, weil sie zwei unserer blühendsten Wissenschaften, Physik und Chemie, dadurch aufs innigste verknüpft, dass sie einerseits in die Chemie die bewährten theoretischen und experimentellen Methoden der Physik einführt, anderseits aber auf wichtige Probleme der Physik neues Licht wirft, indem sie sich die grossen Entdeckungen der Chemiker zu Nutzen macht. Man hat also den Physiko-Chemiker (und also auch den Elektrochemiker) wohl kaum als einen neuen Spezialisten anzusehen, sondern er ist vielmehr derjenige, der an das Studium der Aussenwelt mit allgemeineren Gesichtspunkten und Methoden herangeht, als es der Physiker oder Chemiker in seinen Spezialgebieten thut."

Diese Worte gelten aber nicht nur für den Theoretiker, sondern ich möchte sie hier ausdrücklich auch auf den Praktiker erweitern. Ein gleichzeitig physikalisch wie chemisch ausgebildeter Praktiker wird ebenfalls an die industriellen Probleme mit einem weit allgemeineren Blick herangehen, als der Techniker und der Chemiker dies in ihren Spezialgebieten zu thun im stande sind.

Dementsprechend sollte der Unterricht in Physik für den Elektrochemiker ein möglichst allgemeiner sein. Es sollte eine tüchtige und feste Basis vor allen Dingen in der Mechanik geschaffen werden. Daran anschliessend sollte die Akustik dazu dienen, in die Wellenlehre einzuführen, und an dieser sollten dann die Erscheinungen der Wärme, des Lichtes, der Elektrizität und des Magnetismus behandelt werden.

Der Physiker sollte, wenn ihm die Aufgabe zufällt, künftige Elektrochemiker zu unterrichten, niemals die Frage aufwerfen: „Was braucht dieser Mann von meinem Wissen?", und er sollte niemals bestrebt sein, seinen Unterricht etwa auf diese speziellen Bedürfnisse zuzu-



schneiden! Der Elektrochemiker, auch der praktische, kann alles aus der Physik brauchen, er kann nie wissen, in welche Zweige ihn seine Untersuchungen hineinführen. Sie können ihn ebenso plötzlich auf den Magnetismus der Atome führen, wie auf die Glüherscheinungen und die photometrischen Verhältnisse leuchtender Fäden, die Art der Wellen und Schwingungen im Ozonisator oder die Schmelz-, Verdampfungs- und spezifischen Wärmen im elektrischen Ofen.

Würde daher der Physiker seinen Unterricht „den Bedürfnissen des Elektrochemikers" allzu sehr anpassen, so läge die Gefahr nahe, dass er ihm schliesslich fast nichts mehr beibringen würde, als verschiedene Kapitel und Messmethoden der Elektrizitätslehre. Da nun der Elektrochemiker von diesen Methoden ohnehin später den ausgiebigsten Gebrauch macht und vollauf Gelegenheit hat, dieselben im elektrochemischen Laboratorium und dann ohnehin in der Form kennen zu lernen, in der er sie braucht, so würden dann nur noch Leute herangezogen werden, die schliesslich von der Physik nur wenig anderes wüssten, als immer nur die Elektrizitätslehre. Das wäre aber für die Entwicklung unseres Faches ein sehr schwerwiegender Fehler, der sich namentlich in der industriellen Anwendung alsbald rächen würde, denn nur solange wir auch den praktischen Problemen gegenüber „allgemeinere Gesichtspunkte" haben, als die Spezialisten, werden wir grösseres zu leisten im stande sein.

In der Physik sei daher ein möglichst extensiver Unterricht gefordert, der mit der Spezialisierung namentlich in denjenigen Teilen der Physik sparsam sein kann, welche der Elektrochemiker später ohnehin bis ins kleinste Detail bearbeitet, dann wird uns am besten der Boden geebnet werden, den wir brauchen.

Von allen Zweigen des chemischen Unterrichtes ist wohl die analytische Chemie ganz besonders für den Elektrochemiker wichtig, und zwar in dem Sinne, dass der Betreffende in allererster Linie flott analysieren kann. Aus dem analytischen Unterricht sollte der Schüler in erster Linie die Eigenschaft des Mutes mitbringen, an die analytisch oft komplizierten Aufgaben, die ihm hier gestellt werden, mit eigener Kraft heranzugehen. Er sollte gelernt haben, auch eigene Bahnen wandeln zu können, namentlich in den vielen praktischen Fällen, in denen eine ungefähre, aber sehr geschickt angestellte Orientierung auf analytischem Gebiete der Praxis oft hundertmal mehr dient, als sogenannte höchst exakte Resultate. Man kann den analytischen Unterricht auf zwei gute Arten betreiben: Langsam und exakt, und schnell und exakt. Der Elektrochemiker sollte denselben in letzterer Weise empfangen.

In sehr wenig entwickeltem Zustande befindet sich aber nach wie vor, namentlich an den deutschen Universitäten, der Unterricht in anorganischer Chemie, einem Fache, das für den Elektrochemiker von der fundamentalsten Bedeutung ist. Wir können dies schon äusserlich daran sehen, dass fast nirgends anorganische Chemie gelesen wird. Allüberall besteht noch die altehrwürdige Einrichtung, dass das hierzu bestimmte Kolleg den Namen „allgemeine Chemie" führt. Einige lesen dasselbe als das übliche Experimentalkolleg, ein buntes Durcheinander aus Vorlesungsexperimenten und chemischen Umsetzungsgleichungen, andere haben es in modernem Sinne reformiert und experimentieren nun mit Ionen und einigen eingestreuten Sätzen aus der Gastheorie und den elektrolytischen Gleichgewichten. Aber bei alledem kommt überall die anorganische Chemie zu kurz, trotzdem dieselbe in dem letzten Jahrzehnt doch mindestens ebenso rapide und grossartige Fortschritte zu verzeichnen hatte, wie die theoretische Chemie. All' die tausend Dinge, die wir heute von der Bildung und Spaltung der Doppelsalze wissen, die zahllosen schönen Untersuchungen auf dem Gebiete der Komplexbildungen, die überraschenden Erweiterungen unseres Wissens auf dem Gebiete der seltenen Gase und der seltenen Erden, die Reaktionen der Körper bei hohen Temperaturen, wie sie die französische Schule seit H. St. Claire Deville gelegentlich der Experimente über die Mineralsynthesen zu Tage gefördert hat, die Bedingungen der Bildung der verschiedenen isomorphen Reihen, die Umwandlungstemperaturen und endlich die wirklich gründlichen Beziehungen aller Erscheinungen zum periodischen System, ein solches Kolleg, in welchem diese Dinge systematisch wirklich beschrieben und zur Anschauung gebracht werden, dem dann nicht der Name allgemeine

Chemie zukäme, aus welchem der Schüler weniger Lehren und Formeln, sondern die wirkliche umfassende Kenntnis der Eigenschaften aller Elemente und Verbindungen und ihrer Eigenarten gewänne, das wird wahrlich heute nur sehr selten geboten.

Wie wir aus den Vorträgen von van't Hoff: „Ueber die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie" und von Hittorf: „Ueber die Notwendigkeit der Errichtung besonderer Lehrstühle für anorganische Chemie an den deutschen Universitäten" wissen, waren die Lehrstellen für anorganische Chemie während der letzten Dezennien vielfach ausschliesslich von Organikern besetzt. Ihr Interesse, ja auch ihre Kenntnisse lagen aber nicht auf diesem Gebiete. Heutzutage sind, das kann man wohl mit Fug und Recht behaupten, genug tüchtige Lehrkräfte der anorganischen Chemie im modernen Sinne an den deutschen Hochschulen vorhanden. Bei der Redaktion der Zeitschr. f. anorg. Chemie habe ich mit meinem Freunde F. W. Küster die beste Gelegenheit zu beobachten, wie sehr sich der Betrieb dieser Disciplin in unseren Kreisen gehoben und gemehrt hat. Sollten die Unterrichtsbehörden im Gegenteil die Ansicht haben, dass es an geeigneten Persönlichkeiten für ordentliche Professuren der anorganischen Chemie zur Zeit mangle, so liegt dies vielleicht nur daran, dass sie bei ihren Erkundigungen nicht aus den richtigen Quellen geschöpft haben.

Für den Unterricht in organischer Chemie findet der zukünftige Elektrochemiker überall in entsprechendster Weise vorgesorgt, so dass ein weiteres Eingehen auf diesen Gegenstand hier unterbleiben kann.

Neben diesen Studien wird der Elektrochemiker verschiedene Nebenfächer, Mineralogie, Krystallographie, Geologie u. a. betreiben. An den Polytechniken werden ihm überdies noch eine Reihe wichtiger und nützlicher Kollegien, wie diejenigen der anorganischen Technologie, Metallurgie, Färberei und Farbstoffe u. a. mehr geboten, alle diese sind um so wertvoller, je mehr sie von erfahrenen Autoritäten gelesen werden und um so weniger nützlich, je mehr, Bücherweisheit und Tinte sich in dem Kolleg-heft befindet.

Ich möchte nun noch auf den Unterricht in Mechanik und Maschinenlehre, in technischem Zeichnen und in den Grundlagen der Elektrotechnik eingehen. Ich weiss wohl, dass ich hiermit einen viel umstrittenen Punkt treffe. Insbesondere hat unser damaliger Vorsitzender, Geheimrat Ostwald, in München in zündender Rede seine Warnungsrufe vor Ueberlastung mit zu vielen Fächern hinausgesandt. Auch wurde dies von vielen Vertretern der elektrochemischen Technik auf das lebhafteste gebilligt. Ich glaube aber, dass hierbei nicht nur verschiedene Meinungen durcheinander gehen, sondern auch verschiedene Interessen. In den ganz grossen Fabriken, welche sich bereits für Elektrochemie spezialisiert haben, wird ein spezialistisch ausgebildeter Mann wohl mehr leisten können. Aber sollten wir namentlich vom polytechnischen Standpunkt aus nicht daran denken, den Elektrochemiker als einen Pionier unseres Faches auszubilden? Werden nicht in den entlegensten Gebirgsthälern der Schweiz und Oesterreichs, in Savoyen, Schweden und Norwegen, Bosnien, Amerika, Afrika und Asien elektrochemische Betriebe eingerichtet, in denen der Elektrochemiker allein steht und auf sein eigenes Können angewiesen ist? In solchen Betrieben kann ein einseitiger Spezialist nichts nützen, und für diese muss unbedingt eine gewisse maschinelle, zeichnerische und elektrotechnische Bildung verlangt werden.

Weniges sei mir noch über die spezielle elektrochemische Ausbildung im Hauptfach zu sagen gestattet. Wir haben hierüber bereits vor mehreren Jahren einen Vortrag von Prof. Knorre aus Charlottenburg angehört, der wohl alles Wesentliche in der Richtung enthält. Auch die hiesigen Vorlesungen zerfallen in diejenigen über allgemeine Elektrochemie und technische Elektrochemie. Ausserdem werden noch Vorlesungen über physikalische Chemie, sowie speziell über Thermochemie, chemische Dynamik, organische Elektrochemie, chemische Thermodynamik u. a. m. geboten. Bei der ausgezeichneten mathematischen Vorbildung der hiesigen Studierenden ist es ein leichtes, die Gegenstände oft rein mathematisch zu behandeln. Heute, wo wir unter uns die Männer versammelt sehen, welche die physikalische Chemie und Elektrochemie begründet haben, ist ein näheres



Eingehen hierauf unnötig. Ihre Schulen müssen als maassgebende Vorbilder für das, was gut ist, angesehen werden. Das beste Mittel, den Elektrochemiker auszubilden, ist und bleibt, wie Ostwald betont hat, die Anfertigung einer wissenschaftlichen Arbeit. Sie haben das ja auch damals einstimmig nach dem Vortrage von Ostwald anerkannt.

Aber in Bezug auf das elektrochemische Praktikum möchte ich mir einige Worte gestatten. Man sollte den elektrochemischen Techniker nicht entlassen, ohne ihn gelehrt zu haben, die moderne Methodik auch an ganz grossen Apparaten und ganz grossen Prozessen anzuwenden. Wir finden in der elektrochemischen Technik bekanntlich sehr häufig einen gewaltigen Unterschied der Dinge gegen die Theorie bestehen. Viele unter Ihnen werden dies gewiss oft genug empfunden haben. Im Laboratorium arbeiten wir oft mit sehr kleinen Stromdichten, das Bestreben der Technik ist vielfach ein umgekehrtes. Im Laboratorium achten wir oft auf möglichst genaue Erfüllung der Stromausbeute und auf möglichste Ersparnis an elektrischer Energie, in der Technik ist vielleicht die Abnutzung der Elektroden oder der Diaphragmen viel teurer als einige Energie-Verschwendung. Oder das Auftreten eines Nebenproduktes ist viel weniger ins Gewicht fallend, als der Vorteil des Arbeitens bei einer bestimmten Zersetzungsspannung, weil in dem einen Fall der elektrolytische Trog billiger ist als in dem anderen. Aber hieraus, m. H.!, kann man der Theorie keinen Vorwurf machen; Theorie und Praxis haben sich in solchen Fällen nur noch nicht genügend ausgeglichen. Die Praxis, der es in erster Linie darauf ankommt, eine günstige Handelskonstellation auszunutzen, wird oft genug mit Recht mit irgend einem — erlauben sie den Ausdruck — mehr oder minder „wüsten" Verfahren beginnen, wenn nur das gewünschte Ziel erreicht wird. In dem steigenden Konkurrenzkampfe wird aber die Technik auch mit den Resultaten der Forschung rechnen müssen. Sie wird ihren Apparat verfeinern und die Bedingungen ihrer Arbeitsweise präzisieren, und sie wird Schritt für Schritt in ihrer Methodik den wissenschaftlichen Versuchen näher kommen. Mir will es nun scheinen, dass dementsprechend umgekehrt von der Wissenschaft gefordert werden darf, der Technik auch entgegenzukommen, und ich erachte es für die besondere Aufgabe der Polytechniken, dies zu thun, wie dies dort in anderen Fällen geschieht. Gerade wie es in der praktischen Mechanik nicht möglich ist, an Modellen zu studieren, ebenso wenig glaube ich, dass man in einem kleinen elektrolytischen Troge wirklich die Probleme, um die es sich handelt, erforschen kann, meistens dieselben gar nicht einmal findet.

Es müssen daher in den elektrochemischen Laboratorien Räume eingerichtet werden, in welchen Operationen in allergrösstem Maassstabe ausgeführt werden können. Durch solche Einrichtungen könnte manche klaffende Lücke unseres Wissens ausgefüllt werden, mancher scheinbare Widerspruch zwischen Theorie und Praxis geklärt werden. Ein solches Laboratorium würde gleich fördernd für die Wissenschaft wie für die Praxis sein.

Ich bin nun eigentlich mit meinem Vortrage zu Ende, aber an dem Orte, an welchem wir uns befinden, werden Sie vielleicht noch die Frage beantwortet wünschen, wie weit am hiesigen Polytechnikum meine eben aufgestellten Forderungen erfüllt sind. Es ist mir eine Ehre, es hier auszusprechen, dass dies in hohem Maasse, insbesondere für die Vorbildung des Elektrochemikers, der Fall ist, nur der elektrochemische Unterricht selbst lässt noch vieles zu wünschen übrig.

Der Unterricht in Mathematik ist für alle Chemiker obligatorisch, ebenso derjenige in Mechanik, Maschinenlehre und technischem Zeichnen, der Physik ist der breiteste Raum im Lehrplane eingeräumt, und bezüglich der Chemie herrscht hier nicht der Zustand, dass der Unterricht in ihren wichtigsten Teilen von Privatdozenten und Abteilungsvorstehern erteilt wird. Jeder Zweig der Chemie ist durch eigene Ordinariate mit eigenen Instituten vertreten. Wir stehen hier nicht auf dem Standpunkte der Eifersucht, wir beteiligen uns gleichmässig an der Ausbildung des Chemikers und geben gemeinschaftlich unser Bestes. Und trotz der Vielseitigkeit des Unterrichtes in den mannigfachsten Gegenständen gehen aus unseren Laboratorien jahraus, jahrein zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten hervor, deren jede in der Eigenart



des betreffenden Institutes wohl niemandem zu wenig spezialistisch erscheinen wird. Diese Arbeiten sind von jungen Leuten ausgeführt, die eine Elite bilden, weil der Endzweck ihres Studiums schon im Diplomexamen erreicht ist. Wer sich darüber hinaus zur Uebernahme einer Doktorarbeit entschliesst, darf von vornherein als aufgeweckterer und höhere Ziele erstrebender gelten können, und seine Spezialisierung geht ungemein rasch von statten.

Die schweizerische Regierung ist sich dieser günstigen Sachlage wohl bewusst, und so sehr sie den festen Lehrplan bis zum Diplomexamen fordert, so wenig kennt sie jene übel angebrachte Sparsamkeit in der Verleihung der Mittel für die möglichste wissenschaftliche Ausgestaltung unserer Institute. Hiervon werden Sie Gelegenheit haben, sich bei dem geplanten Rundgang durch diese überzeugen zu können — denn das beste und wirksamste Mittel, das der Lehrer in der Hand hat, seine Studenten zu bilden, ist und bleibt schliesslich doch die Existenz eines ordentlichen und wohlausgerüsteten Laboratoriums.

Präsident: Ich habe Ihnen noch den besonderen Dank der Gesellschaft dafür auszusprechen, dass Sie auf Anregung der Geschäftsstelle diesen umfassenden, höchst interessanten Bericht abgefasst haben. Die Sache ist von Ihnen so eingehend und gründlich behandelt worden, dass ich glaube, die Lektüre wird im höchsten Grade anregend und wünschenswert sein, weshalb ich vorschlagen möchte, dass Sie den Bericht unserer Zeitschrift zu gute kommen lassen, worauf denn auch eine ausführliche Diskussion wird stattfinden können.

Herr Dr. Böttinger-Elberfeld: Nur zu einer kurzen Bemerkung. Für mich war es ausserordentlich wertvoll, von Herrn Prof. Lorenz zu hören, dass genügend Kräfte zur Besetzung von Lehrstühlen der anorganischen Chemie vorhanden sind. Diese Aeusserung ist für mich um so wertvoller, weil die preussische Unterrichtsverwaltung auf meine verschiedenen Bemerkungen im Abgeordnetenhause immer hervorhebt, es fehle noch an geeigneten Kräften. Ich möchte wünschen, dass bei der preussischen Unterrichtsverwaltung, oder besser gesagt, bei der preussischen Finanzverwaltung, um an die richtige Adresse zu gehen, auch die von Herrn Prof. Lorenz mitgeteilte Anschauung Platz greife, die bei den schweizerischen Behörden Geltung hat, bei welchen nicht diese weitgehende Sparsamkeit vorhanden ist, wie sie leider in so hohem Maasse der preussischen, ich muss immer wieder betonen, Finanzverwaltung, zu eigen ist; denn ich weiss, wie sehr die Unterrichtsverwaltung bestrebt ist, neue Stellen und Einrichtungen zu schaffen zur weiteren Entwicklung unserer höheren Unterrichtsanstalten.

Herr Prof. Dr. Foerster-Dresden: Nur eine kurze Bemerkung glaube ich nicht unterlassen zu sollen, und zwar in einer Richtung, in welcher ich glaube, dass der von Herrn Prof. Lorenz soeben hier vertretene Standpunkt von manchem Fachgenossen an deutschen technischen Hochschulen nicht vollkommen geteilt wird. Es handelt sich dabei um die Rolle, welche Herr Lorenz der organischen Chemie in der Ausbildung des Elektrochemikers zugeteilt hat, und welche, wenn ich recht gehört habe, sehr klein ist, indem Herr Prof. Lorenz wesentlich die Ausbildung in der anorganischen Analyse hervorgehoben hat. Ich glaube, zum Elektrochemiker ist in erster Linie erforderlich, dass wir Chemiker ausbilden, und zwar sind für die Elektrochemie die allerbesten Chemiker gerade gut, und zur Elektrochemie gehört nicht allein, dass wir Analytiker ausgebildet haben, sondern auch Leute, welche in der Präparierkunst ausgebildet sind, und diese vermittelt in sehr wesentlichem Maasse die organische Chemie. Nun würde eine ausserordentlich grosse Ueberlastung eintreten, wenn wir vom Elektrochemiker gleichzeitig mit diesen gründlichen chemischen Studien eine grössere maschinelle und zeichnerische Ausbildung verlangen würden, als von den anderen Chemikern, und deshalb wird man es vorziehen, von letzterer abzusehen und einen Unterschied zwischen dem Elektrochemiker und dem gewöhnlichen Chemiker bis zur Erlangung des Diploms nicht eintreten zu lassen. Wohl aber wird, wie Herr Prof. Lorenz es angedeutet hat, nach erlangtem Diplom diese Spezialisierung sehr gründlich einsetzen können, wo dann jeder einzelne in dasjenige Teilgebiet der Chemie mit allen zugehörigen Hilfswissenschaften sich hineinarbeiten

kann, für das er im Laufe der vorangegangenen Studien ein besonderes Interesse erlangt hat.

Präsident: Ich möchte Ihnen in Uebereinstimmung mit dem Herrn Vice-Präsidenten vorschlagen, den Geschäftsbericht auf heute Nachmittag zu verschieben. Auf diese Weise bleibt uns für den Vortrag des Herrn Dr. Cohen gerade noch Zeit übrig.

Herr Dr. E. Cohen[1]) berichtet über seine in der Zeitschrift für physikal. Chemie **30**, 601 und 623, erschienenen Arbeiten:

1) Der Vortrag von Dr. Cohen ist mit Einwilligung des Herrn Verfassers im Auszug wiedergegeben, weil diesbezügliche Arbeiten bereis l. c. erschienen sind.
H. D.

ÜBER DIE UMWANDLUNGSERSCHEINUNGEN BEIM ZINN.

E. Cohen und C. van Eik (Zeitschrift für physikalische Chemie **30**, 601, 1899; **33**, 57, 1900) haben die von Erdmann im Jahre 1851 an alten Orgelpfeifen gemachte Beobachtung, dass das Zinn sich mit der Zeit in eine lockere Modifikation umwandelt, genauer studiert, und haben gefunden, dass diese „Desaggregation" des Zinns eine reversible Umwandlungserscheinung ist. Die Umwandlungstemperatur liegt bei etwa 20°, oberhalb dieser Temperatur ist das bekannte weisse, unterhalb derselben das graue Zinn die stabile Modifikation. Bei — 48° hat die Umwandlungsgeschwindigkeit weisses → Zinn graues ein Maximum. Unsere Zinnwelt befindet sich also in dem weitaus grössten Teile des Jahres in metastabilem Zustande. Ausser durch starke Temperaturerniedrigung (das weisse Zinn lässt sich stark unterkühlen, ohne in die graue Modifikation von selbst überzugehen) wird die Umwandlung leicht durch Impfung eingeleitet. Kommt graues Zinn mit weissem in Berührung, so zerfällt letzteres von dem Berührungspunkt aus schnell in die schwammige graue Form. Präparate, die der Redner in der Versammlung herumgehen liess, führten dies Verhalten sehr hübsch vor Augen.

Aus diesen beiden Modifikationen lässt sich ein Element

Elektrode aus grauem Zinn	Verdünnte Zinnsalzlösung	Elektrode aus weissem Zinn

aufbauen, dessen elektromotorische Kraft sich nach der Nernstschen Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P_w}{P_g}$$

berechnet (P_w die Lösungstension des weissen, P_g die des grauen Zinns), und die bei der Umwandlungstemperatur, wo $P_w = P_g$ wird, gleich Null ist.

Temperatur	Verhältnis $\frac{P_w}{P_g}$.
5°	1,067
10°	1,043
15°	1,017
20°	1,000

Unterhalb 20° muss aus Zinsalzlösungen das graue Zinn gefällt werden, wenn man einen weissen Zinnstab in die Lösung taucht, analog der Ausfällung der edleren Metalle durch unedle.

Herr Dr. Jordis-München: Ich möchte die Frage aufwerfen, ob nicht bei der Schwammbildung, welcher der Elektrochemiker bei der Elektrolyse von Metallen sehr häufig begegnet, etwas ähnliches vorliegt. Sehr viele dieser Schwammbildungen haben die Eigenschaft, dass sie nicht in erhitzten, sondern nur in kalten Lösungen stattfinden. Besonders ist dies beim Zink der Fall. Diese sämtlichen Schwämme haben die Eigenschaft, dass sie, erhitzt, sich in eine Modifikation umwandeln, die sich mehr der metallischen Form nähert. Wir haben eine ganze Skala derartiger Schwammbildungen: beim Zinn, beim Blei, Zink, Platin; aber alle haben die Eigenschaft, dass sie sich durch Erhitzung umwandeln lassen, und ich möchte den Herrn Vortragenden fragen, ob hier nicht ähnliche Verhältnisse vorliegen?

Herr Dr. Cohen: Ich habe versucht, auf elektrolytischem Wege die stabile Modifikation herzustellen. Ich habe bei etwa — 50° C. gearbeitet, jedoch die stabile Modifikation nie herausbekommen. Indessen kann ich augenblicklich dies nicht als vollständig sicher hinstellen, weil es sich dabei nur um einen Vorversuch handelte.

Immerhin hatte ich den Eindruck, dass man die stabile Modifikation nicht herausbekommt. Man kann sich in Bezug auf diese Umwandlungen sehr leicht irren, weil bei einer derartigen Elektrolyse beim Zinn sehr stark Wasserstoff occludiert wird. Ich kann also nicht mit voller Sicherheit sagen, ob die Sache auf elektrolytischem Wege nicht zu machen wäre. Jedenfalls wird es interessant sein, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Herr Prof. Dr. Küster-Clausthal: Ich möchte noch etwas beifügen. Herr Dr. Schaum hat auch in dieser Richtung gearbeitet und hat merkwürdigerweise nicht das graue, sondern das weisse Zinn erhalten, obwohl er oberhalb der Umwandlungstemperatur arbeitete und die Kathode aus grauem Zinn bestand, so dass die Verhältnisse die denkbar günstigsten für die Abscheidung grauen Zinnes waren.

Herr Dr. Bredig-Leipzig: Im Anschluss an das von Herrn Dr. Jordis gesagte möchte ich darauf hinweisen, dass die Gefahr besteht, zwei Dinge miteinander zu verwechseln, nämlich den reversiblen und den irreversiblen Vorgang. Der von Herrn Cohen besprochene Fall ist zweifellos ein reversibler Vorgang, während der Fall des Herrn Dr. Jordis deutlich an den bekannten Fall erinnert, wonach Platinmetall beim Erhitzen in Platinschwamm übergeht, ein Fall, der nicht reversibel ist. Im weiteren möchte ich darauf hinweisen, worin der Kernpunkt des Unterschiedes besteht. In dem einen Falle haben wir es offenbar mit dem zu thun, was wir die allotropen Formen eines Stoffes und ihren Umwandlungspunkt nennen, während es sich in dem Falle des Herrn Dr. Jordis einfach um eine Variation der Oberflächen-Energie zu handeln scheint. Die feine Verteilung des Zinks hat keinen reversiblen Umwandlungspunkt, da hier wohl die Oberflächenspannung immer dasselbe Vorzeichen hat.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Nimmt dieses graue Zinn, wenn es in der Achatschale gerieben wird, einen metallischen Glanz an?

Herr Dr. Cohen: Das Annehmen des metallischen Glanzes ist eine Folge der Umwandlung beim Reiben, indem die Temperatur ja sehr leicht auf 20° steigt.

Herr Prof. Dr. Haber-Karlsruhe: Habe ich recht gehört, dass das graue Zinn sich nicht zusammenschmelzen lässt?

Herr Dr. Cohen: Nicht ohne sehr starke Oxydation; es geht ein grosser Teil verloren

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf-Münster: Haben Sie die elektromotorischen Verhältnisse berücksichtigt?

Herr Dr. Cohen: Die Versuche sind im Gange.

Präsident: Ich schliesse die Vormittagssitzung. Nachmittags werden wir in erster Linie den Bericht des Vorstandes entgegennehmen.

Zweite Sitzung Montag, den 6. August, nachmittags 2 Uhr.

Präsident: Ich eröffne die Sitzung und bitte Herrn Dr. Böttinger, den Bericht des Vorstandes zu erstatten.

Vice-Präsident Herr Dr. Böttinger: Meine Herren! Analog dem Vorgehen früherer Jahre hat mich der verehrte Herr Vorsitzende gebeten, auch diesmal wieder den Bericht über die Thätigkeit der Gesellschaft im verflossenen Jahre abzustatten; ich habe diesem Wunsche um so lieber entsprochen, als es mir leider in den beiden letzten Jahren nicht möglich war, an den Versammlungen teilzunehmen. Mit Rücksicht auf unsere Tagesordnung werde ich über diese immerhin trockene Materie möglichst rasch hinweggehen und mich kurz zu fassen suchen. Eventuelle Ergänzungen werden Sie mir gestatten, im Protokoll vorzunehmen, um dadurch jetzt Zeit für den interessanteren Teil der Tagesordnung zu ersparen.

Meine Herren! Der Verein hat auch dieses Jahr wieder eine kleine Zunahme an Mitgliedern zu konstatieren. Die Zahl derselben beträgt zur Zeit 601, und wenn Sie bedenken, dass unsere Gesellschaft erst seit sieben Jahren besteht, resp. dass wir heute erst unsere siebente



Jahresversammlung feiern, können wir mit gewisser Befriedigung auf die Vergangenheit zurückblicken.

Wir haben vor einigen Jahren die Einrichtung der lebenslänglichen Mitglieder geschaffen und eine diesbezügliche Bedingung in das Statut aufgenommen. Zur Zeit sind fünf Herren lebenslängliche Mitglieder unserer Gesellschaft geworden, und ich möchte mir erlauben, hier nochmals auf diese Einrichtung aufmerksam zu machen, auf welche der Vorstand und die Gesellschaft Wert legt, da sie beweist, dass die betreffenden Herren sich voll und ganz und für alle Zeit mit der Gesellschaft verwachsen fühlen. Ich möchte deshalb bitten, dieser Einrichtung in möglichster Zahl beizutreten.

Der Vorstand hat im vergangenen Jahre mehrfach Gelegenheit gehabt, durch verschiedene seiner Mitglieder unsere Gesellschaft bei wissenschaftlichen Vereinigungen zu vertreten. So war unser verehrter Vorsitzender letztes Jahr in Como, wo er die Gesellschaft bei der Volta-Feier vertrat. Herr Dr. Goldschmidt hat die Gesellschaft gelegentlich der Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Hannover vertreten. Herr Prof. Lorenz von Zürich hat das Mandat in gleicher Weise übernommen bei Anlass der Schönbein-Feier in Basel. Herr Prof. van't Hoff war in Vertretung unserer Gesellschaft bei Eröffnung des elektrochemischen Institutes in Giessen anwesend. Endlich haben Herr Prof. van't Hoff und ich für die Elektrochemische Gesellschaft an der 200jährigen Festfeier der Akademie der Wissenschaften in Berlin teilgenommen. Besonders auf diese letzte Feier möchte ich kurz hinweisen, da es für unsere Gesellschaft eine bedeutungsvolle Anerkennung bedeutet, dass es ihr gestattet wurde, bei dieser illustren Vereinigung ihre Wünsche persönlich zum Ausdruck bringen zu können.

Die Berichte der Ortsgruppen von Frankfurt und Zürich Ihnen hier vorzutragen, würde zu weit führen. Dagegen wird im gedruckten Protokoll seitens der beiden Ortsgruppen näherer Bericht erstattet werden[1]).

Der Vorstand hat Ihnen noch eine kleine Abänderung der Statuten vorzuschlagen. Nach dem jetzigen Wortlaut der Statuten beträgt die Amtsdauer der Vorstandsmitglieder drei Jahre. Die ausscheidenden Vorstandsmitglieder bleiben aber in ihrer Stellung bis zur Hauptversammlung, während die Herren doch nur gewählt sind bis zum Beginn des neuen Vereinsjahres. Wir schlagen nun eine Abänderung dahingehend vor, dass die ausscheidenden Vorstandsmitglieder bis zur Hauptversammlung in ihrer Stellung verbleiben sollen.

Es kann ja vorkommen, wie es gerade dieses Jahr der Fall ist, dass die Generalversammlung erst nach Schluss des Vereinsjahres stattfinden kann, und so sind gegenwärtig einige Mitglieder des Vorstandes noch aktiv, deren Mandat nach unseren jetzigen Statuten bereits abgelaufen ist. Um derartige formelle Differenzen zu vermeiden, möchte ich Sie bitten, unserem Vorschlage zuzustimmen. Ich darf wohl die Frage an die Versammlung richten, ob sich Widerspruch dagegen erhebt? — Es ist dies nicht der Fall; ich konstatiere also, dass die Versammlung mit dieser Abänderung der Statuten ihr Einverständnis erklärt hat.

In der gestrigen Sitzung des Vorstandes ist natürlich auch die Frage von Ort und Zeit der nächsten Hauptversammlung zur Sprache gekommen. Der Vorstand möchte Ihnen vorschlagen, statt, wie dieses Jahr erst bei Beginn, resp. am Schlusse der allgemeinen Ferien, die Jahresversammlung am Schlusse der Osterferien abzuhalten. Es treten so viele Kollissionen ein, dass es schwer hält, in den Sommermonaten die richtige Zeit zu finden. Entweder kollidiert man, da die Ferien in Deutschland zu verschiedenen Zeiten stattfinden, mit den Ferien, die schon abgelaufen sind, oder mit denen, die gerade beginnen. Die Zeit um Pfingsten hat sich nicht als richtig für uns erwiesen, weil zu dieser Zeit eine grosse Reihe anderer Vereine ihre Versammlung abhalten und infolgedessen unsere Mitglieder oft in Verlegenheit geraten, welcher Versammlung sie beiwohnen wollen. Wir beabsichtigen daher, die nächste Generalversammlung wieder zu Ostern abzuhalten, und wir möchten Sie ersuchen, es dem Vorstande zu überlassen, welcher Ort dafür bezeichnet werden soll. In Aussicht sind genommen: Nürnberg, Freiburg und Karlsruhe, event. Würzburg. Wir müssen aber mit den betreffenden Ortsmitgliedern unserer Gesellschaft uns zunächst in

1) Beide Berichte werden später erscheinen. Red.

Verbindung setzen, um zu sehen, in welchem dieser Orte wir am leichtesten Aufnahme finden. Da sich kein Widerspruch erhebt, darf ich annehmen, dass Sie mit dem Vorschlage Ihres Vorstandes einverstanden sind und ihm das Mandat übertragen, den Ort der nächsten Versammlung zu bestimmen.

Wie Sie wissen, findet in diesem Jahre, Ende Oktober, die Einweihung des neuen Hofmann-Hauses in Berlin statt, welches der Deutschen chemischen Gesellschaft als Stamm- und Versammlungshaus dienen soll. Ihr Vorstand ist der Ansicht, dass es ausserordentlich wünschenswert wäre, wenn die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft, die ohnehin an der Feier teilnehmen wird, der Deutschen chemischen Gesellschaft zur Erinnerung an dieses kommemorable Fest eine kleine Widmung überreichen würde. Der I. Vorsitzende hat sich bereits mit einer Reihe von Firmen in Verbindung gesetzt, die sich bereit erklärt haben, ihm Sammlungen von Präparaten, die auf elektrochemischem Wege hergestellt sind, zur Verfügung zu stellen; es sind bereits über 60 derartige Zusagen erfolgt. Der Vorstand muss sich natürlich zunächst mit dem Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft in Verbindung setzen, ob diese Dedikation, in einem geeigneten Schrank aufgestellt, Aufnahme finden wird und sich dann, wenn dies der Fall ist, auch mit dem Architekten verständigen, damit er einen der Ausstattung des Lokals entsprechenden Schrank anfertigen lassen kann, bezw. die Zeichnung hierfür liefert. Sollte unsere Widmung angenommen werden, so würde der Vorstand von Ihnen die Genehmigung erbitten, den Betrag von ca. 1500 bis 2000 Mk. aus den Mitteln der Gesellschaft bereit zu halten, um die Gesellschaft in einer angemessenen, der Wissenschaft würdigen Weise zu vertreten. Ich stelle diese Frage zur Debatte, ob die Herren mit dem Vorschlage des Vorstandes einverstanden sind. — Es erhebt sich kein Widerspruch; ich konstatiere daher Ihre Zustimmung. Für diesen Fall würde der Ehrenpreis von 600 Mk. für das kommende Jahr in Wegfall kommen, da der Vorstand von den vorhandenen Mitteln doch nicht soweit Gebrauch machen möchte, dass er im gleichen Jahre zwei derartige Anforderungen — denn das andere ist auch eine Ehrung — an die Kasse stellt. Sollte die Ueberweisung an das Hofmann-Haus nicht stattfinden können, so würde auch im nächsten Jahre der Ehrungspreis wieder zur Ausschreibung gelangen und hierfür wiederum der Betrag von 600 Mk. einzusetzen sein.

Wie den Herren bekannt ist, hat das Deutsche Reich die Einrichtung von technischen Beiräten bei verschiedenen Gesandtschaften, insbesondere in Amerika, getroffen, und die Bestimmung geht dahin, dass diese Posten jeweilen von drei zu drei Jahren neu besetzt werden. Die Zeit der Neubesetzung rückt nun wieder heran, und es fragt sich, ob der Vorstand nicht zu dieser Frage Stellung nehmen, event. Vorschläge unterbreiten soll. Es ist jedoch ausserordentlich schwer, Herren zu finden, die bereit sind, ein derartiges Mandat für die entweder zu lange oder zu kurze Zeit von drei Jahren zu übernehmen. Einerseits ist die Zeit zu lang insofern, als sie den betreffenden Herrn aus seiner gewöhnlichen Thätigkeit absolut herausreisst. Anderseits ist sie zu kurz, um sich eine gewisse Lebensstellung zu schaffen, und anderseits zu kurz, um alle diejenigen Erfahrungen zu sammeln, welche wünschenswert sind, um den vollen Einblick zu bekommen, der für die richtige Erfüllung eines derartigen wichtigen Mandates notwendig ist. Ihr Vorstand ist deshalb der Ansicht, dass es richtiger wäre, diese Stellen für eine längere Zeitdauer besetzen zu lassen, er wird in einer Separateingabe eine diesbezügliche Vorstellung an die Reichsregierung richten.

Es erübrigt mir, Ihnen noch über einen Punkt zu berichten, nämlich über die Frage der Zeitschrift. Wie Sie wissen, wurde auf der letzten Jahresversammlung eine grössere Kommission bezeichnet, um eine neue Regelung des Verhältnisses zu dem Verleger der Zeitschrift, Herrn Knapp in Halle, herbeizuführen.

Die Kommission hat eine Subkommission gewählt, welche sich mit dieser Aufgabe beschäftigt hat. Es fanden mehrfache Besprechungen zwischen den Herren statt; allein eine Einigung wurde bis jetzt nicht erzielt. Die Subkommission hat den einzelnen Mitgliedern der Hauptkommission über die Verhandlungen jüngst einen Bericht erstattet, über den jedoch in mehrfachen Punkten bei Herrn Professor

Dr. Borchers und dem Verleger eine abweichende Auffassung herrscht. Herr Dr. Borchers hat gebeten, die Sache in einer mündlichen Verhandlung noch weiter zu klären, um hoffentlich eine Verständigung herbeizuführen. Er ist jedoch leider nicht in der Lage gewesen, vor dem 25. September einer weiteren Sitzung beiwohnen zu können, so dass wir die Angelegenheit vertagen mussten. Es wurde in der gestrigen Vorstandssitzung beschlossen, eine Sitzung der gesamten Zeitschrifts-Kommission auf Anfang Oktober nach Berlin einzuberufen und daran anschliessend eine Vorstandssitzung, damit die Angelegenheit vor Schluss des Jahres ihre definitive Regelung findet.

Ich glaube damit in der Hauptsache über die Thätigkeit des Vorstandes Bericht erstattet zu haben, und es sind nur noch zwei kurze Kommissions-Berichte zu erstatten, sowie auch der Bericht unseres Kassenführers, Herrn Dr. Marquart. Zunächst ist der Bericht der Maasseinheiten-Kommission entgegen zu nehmen, und ich bitte Herrn Prof. Dr. Nernst, das Wort hierüber zu ergreifen.

Herr Prof. Dr. Nernst-Göttingen: Gestatten Sie mir, Ihnen die Punkte mitzuteilen, welche Ihnen die Kommission für Maasseinheiten vorschlagen möchte. Erstens haben wir einstimmig einer Anregung des Herrn Professor Le Blanc zugestimmt, dahingehend, wir möchten eine Resolution fassen bezüglich der Buchstabenbezeichnung, die in Publikationen über das elektrische Leitungsvermögen anzuwenden ist. Unser Kommissionsbeschluss lautet:

Die Kommission empfiehlt, bei Angaben über die galvanische Leitfähigkeit sich möglichst an die von Kohlrausch und Holborn: „Leitvermögen der Elektrolyte" benutzten Buchstabenbezeichnungen anzuschliessen.

Der zweite Punkt betrifft eine Frage, die gegenwärtig lebhaft debattiert wird und zu welcher wohl auch unsere Gesellschaft wird Stellung nehmen müssen, nämlich die Frage nach der Einheit der Atomgewichte. Ich darf wohl daran erinnern, dass bereits vor einer Reihe von Jahren Herr Brauner vorschlug, das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16,000 zu setzen, um die sämtlichen Elemente von der Fatalität zu befreien, dass sie nach jeder Neubestimmung der Zusammensetzung des Wassers einen anderen Kurswert bekommen, d. h. dass nach jeder Analyse des Wassers eine neue Atomgewichtstabelle aufgestellt werden muss. Sie wissen, dass Herr Professor Ostwald diesen Vorschlag lebhaft befürwortet hat, und eine Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft hat auch auf Grund dieser Einheit eine Tabelle ausgearbeitet, die zu allgemeiner Benutzung empfohlen worden ist. Nun hat sich in den letzten Monaten eine Opposition dagegen erhoben, und es ist sehr zu befürchten, dass, nachdem sich über diesen Punkt bereits eine Einigkeit anzubahnen begonnen hat, man wiederum teilweise zu der Einheit $H = 1{,}00$ zurückkehrt. Ich glaube, wir können uns darauf beschränken, die Sache lediglich vom Standpunkt des Elektrochemikers zu diskutieren. In dieser Beziehung ist daran zu erinnern, dass wir bereits vor drei Jahren in München feststellten, es sei das elektrochemische Aequivalent mit den Buchstaben $F = 96540$ Coulombs zu bezeichnen. Mit dieser Festsetzung hatten wir uns bereits der Einheit $O = 16{,}000$ angeschlossen. Würden wir von dieser Einheit abgehen, so würde sich nicht nur diese für so viele Litteraturangaben wichtige Fundamentalzahl ändern, sondern es würde auch, wenn wir zu $H = 1{,}00$ übergingen, diese Zahl eine viel grössere Unsicherheit bekommen, als ihr der experimentellen Bestimmung nach zukommt, und gerade mit Rücksicht auf unsere Zwecke würde sich herausstellen, wie wenig der Wasserstoff als Grundlage der Atomgewichtstabelle passt. Auf Grund dieser Erwägungen sind wir in der Kommission einstimmig dazu gelangt, Ihnen die Annahme folgender Resolution zu empfehlen:

Die Kommission erklärt es vom Standpunkte der Elektrochemie aus für wünschenswert, die Atomgewichte auf $O = 16{,}000$ zu beziehen.

Ich glaube, dass, wenn Sie dieser Resolution zustimmen, Sie dadurch dazu beitragen, die wissenschaftliche Elektrochemie vor einer immerhin nicht geringfügigen und jedenfalls gänzlich überflüssigen Störung zu bewahren.

Herr Prof. Lunge: Ich nehme das Wort zu einer kurzen, aber wie ich glaube, nicht

unwichtigen Mitteilung. Am Kongresse für angewandte Chemie, der vor 14 Tagen in Paris abgehalten wurde, ist diese Frage auch diskutiert worden, und zu meiner grossen Freude hat der französische Berichterstatter — Sie erinnern sich, dass die französischen Mitglieder auf die Anfrage der Deutschen chemischen Gesellschaft keinerlei Antwort gegeben haben — den Antrag gestellt, man solle sich ganz und gar den Beschlüssen der Deutschen chemischen Gesellschaft anschliessen, so dass also die Franzosen in dieser Beziehung der Majorität vollkommen beipflichten. Es knüpfte sich an diesen Beschluss eine Debatte, weil Herr Clarke aus Washington glaubte, den Standpunkt der hochverehrten Herren, welche die Gegenerklärung erlassen haben, verteidigen zu sollen. Ich habe dann das Wort nehmen zu müssen geglaubt, um hervorzuheben, dass der Grund, weshalb die Herren sich auf diesen Standpunkt stellen, nämlich die viel grössere Bequemlichkeit für den Unterricht in der Chemie, namentlich für Anfänger, nicht ausschlaggebend sein dürfe. So viele Gründe dafür sprechen, bei $H = 1$ zu bleiben, scheinen die Gründe für $O = 16$ die besseren zu sein, und auch den Grund, der so häufig angeführt wird, dass dadurch die Bezeichnung der Litergewichte der Gase eine viel unbequemere werde, glaubte ich als nicht wichtig hinstellen zu sollen. Man kann die Litergewichte ebenso gut berechnen, indem man vom Sauerstoff ausgeht; denn wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs $= 32$ setzt, so ist dies genau gleich, wie wenn man $H = 2$ setzt. Der Kongress hat dann einstimmig beschlossen, den Beschlüssen der Deutschen chemischen Gesellschaft zuzustimmen, und auch Herr Professor Clarke hat sich dem nicht widersetzt.

Herr Prof. Lorenz: Ich wollte mir nur die ganz kurze Bemerkung erlauben, dass in dieser Angelegenheit die verschiedenen schweizerischen chemischen Vereine und Gesellschaften seiner Zeit auch schon eine Kommission niedergesetzt hatten, bestehend aus den Herren Treadwell, Graebe und Kahlbaum, und dass diese Kommission sich auch für das Atomgewicht $O = 16$ ausgesprochen hat. Da diese Kommission sämtliche schweizerischen Vereine und alle in Betracht kommenden Persönlichkeiten repräsentiert, so glaube ich, dass die Schweizer Fachgenossen sich der Wahl $O = 16$ anschliessen werden.

Vicepräsident Herr Dr. Böttinger: Das Wort ist nicht weiter gewünscht. Ich schliesse deshalb die Debatte. Es liegt der Antrag der Kommission vor, dass $O = 16$ angenommen werde; ich darf annehmen, dass Sie mit dem Vorschlage ihrer Kommission einverstanden sind und gemäss dem Antrag des Herrn Professor Nernst beschliessen. Ich konstatiere, dass dies der Fall ist und erteile nunmehr Herrn Prof. Le Blanc das Wort zum Bericht über seine jüngste Reise nach Paris gelegentlich des Kongresses der angewandten Chemiker.

Herr Prof. Dr. M. Le Blanc:

BERICHT ÜBER DEN IV. INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS.

Auf der letzten Hauptversammlung zu Göttingen wurde beschlossen, fortan zu den internationalen Kongressen für angewandte Chemie ein Mitglied als Vertreter unserer Gesellschaft zu entsenden, damit nicht etwa über elektrochemische Fragen von allgemeiner Bedeutung ohne unsere Mitwirkung und vielleicht ohne unser Wissen Beschlüsse gefasst würden. Auf dem Ende Juli in Paris abgehaltenen Kongress war ich als Vertreter anwesend, und ich gestatte mir, Ihnen kurz das mitzuteilen, was mir von Interesse erscheint.

Um die Hauptsache voraus zu nehmen, so waren die Herren Hasenclever, von Grueber, Herzfeld, die andere Vereine vertraten, und ich beauftragt worden, in Paris die Stimmung der Kongressmitglieder zu erkunden und, falls diese unzweifelhaft günstig wäre, aber nur dann, im Namen der Deutschen Chemischen Gesellschaft, sowie im Namen von sieben anderen Vereinen, darunter dem unsrigen, die Einladung zu überbringen, den nächsten internationalen Kongress im Jahre 1902 in Berlin abzuhalten. Herr Hasenclever, Herr von Grueber und ich — Herr Herzfeld nahm nicht teil — hielten zwei Zusammenkünfte ab, und es wurde, da

wir unserer Sache sicher zu sein glaubten, beschlossen, dass Herr Hasenclever in der Schlusssitzung des Kongresses die formelle Einladung übermitteln solle. Es gereicht mir zur Genugthuung, Ihnen mitteilen zu können, dass einstimmig und unter grossem Beifall die Einladung nach Berlin angenommen wurde. Bemerken will ich, dass auf italienischer Seite die Absicht bestand, den Kongress nach Rom einzuladen, dass aber davon Abstand genommen wurde, als die italienischen Vertreter von unserer Einladung hörten; ja, die Herren befürworteten selbst in äusserst loyaler und liebenswürdiger Weise als nächsten Kongressort Berlin zu wählen.

Was sodann die Arbeiten der elektrochemischen Sektion anlangt, so zeichnete sich diese Sektion vor allen anderen durch eine grosse Fülle teilweise recht interessanter Vorträge aus, was hauptsächlich dem Verdienst des Herrn Moissan, des Kongresspräsidenten und unseres Ehrenmitgliedes, zuzuschreiben ist. Näheres werden Sie aus den nach einiger Zeit erscheinenden ausführlichen Berichten des Kongresses entnehmen können. Beschlüsse von allgemeiner Bedeutung wurden nicht gefasst, nur zwei Kommissionen gewählt; die eine sollte, soviel ich weiss, die Frage, betreffend die Reinheit des Handelscarbids, sowie die Art des Versandes erörtern, die andere, der ich auch angehöre, sich mit der einheitlichen Bezeichnungsweise auf elektrochemischem Gebiete befassen.

Anlass zur Bildung der letztern Kommission war der von mir gegebene Hinweis, dass es sich empfehlen würde, auf dem Gebiete des Leitvermögens die von Kohlrausch neuerdings eingeführte Buchstabenbezeichnung anzunehmen. Da der nächste Kongress, wie gesagt, in Berlin stattfindet, so wird unsere Gesellschaft beste Gelegenheit haben, ihre Ansichten zur Geltung zu bringen.

Vicepräsident: Ich möchte Herrn Le Blanc für unsere wirksame Vertretung in Paris unsern Dank aussprechen und erteile nunmehr Herrn Dr. Marquart das Wort zum Kassenbericht. Gleichzeitig haben wir zwei Revisoren zu ernennen, die den Kassenbericht zu verifizieren haben. Ich möchte als solche vorschlagen die Herren Professor Lepsius und Dr. Schall. Die Herren sind anwesend und nehmen die Wahl an.

Herr Dr. Marquart-Bettenhausen-Kassel: Meine Herren! Infolgedessen, dass die Jahresversammlung diesmal in den August verlegt wurde, bin ich in der Lage, Ihnen heute über zwei Jahre zu berichten, nämlich nicht nur über 1898/99, sondern auch über das am 30. Juni zu Ende gegangene Geschäftsjahr 1899/1900.

In beiden Jahren wurde dem Voranschlag gegenüber ein Ueberschuss erzielt, welcher im Jahre 1898/99 besonders gross war und einmal durch Ersparnisse bei der Geschäftsführung, dann aber auch durch Wegfall des für die Statistik der elektrochemischen Produktion ausgesetzten Betrages von 500 Mk. hauptsächlich veranlasst wurde.

Die Rechnung stellte sich:

1898/99.

Einnahmen.	
Beiträge	8410,— Mk.
Eintrittsgelder	260,— „
Zinsen	291,43 „
Unvorhergesehene Einnahmen	564,85 „
	9526,28 Mk.

Ausgaben.	
Bureaukosten	1639,72 Mk.
Drucksachen	246,95 „
Ehrenpreis	600,— „
Zeitschrift	4502,— „
Unvorhergesehene Ausgaben	26,90 „
Ueberschuss	2510,71 „
	9526,28 Mk.

1899/1900.

Einnahmen.	
Beiträge	8970,— Mk.
Eintrittsgelder	240,— „
Zinsen	483,85 „
Unvorhergesehene Einnahmen	127,19 „
	9821,04 Mk.

Ausgaben.	
Bureaukosten	1751,80 Mk.
Drucksachen	295,— „
Ehrenpreis	1000,— „
Zeitschrift	5344,— „
Vorträge	100,— „
Vertretung zum internationalen Kongress in Paris	500,— „
Unvorhergesehene Ausgaben	142,— „
Ueberschuss	688,24 „
	9821,04 Mk.



Der Vermögensbestand unserer Gesellschaft betrug am Ende des abgelaufenen Geschäftsjahres 7668,18 Mk.

Für das laufende Jahr ist von Ihrem Vorstande folgender Voranschlag aufgestellt worden:

1900/1901.

Einnahmen.

600 Beiträge à 15 Mk. . . .	9000 Mk.
50 Eintrittsgelder	250 „
Zinsen	400 „
	9650 Mk.

Ausgaben.

Bureaukosten	2000 Mk.
Drucksachen	400 „
Sammlung für das Hofmann-Haus, bezw. Ehrenpreis . .	1500 „
Zeitschrift	5535 „
Unvorhergesehenes	215 „
	9650 Mk.

Ich bitte Sie, diesem Voranschlage Ihre Zustimmung zu geben.

Vicepräsident: Ich glaube namens der Gesellschaft Herrn Dr. Marquart den Dank abstatten zu sollen für die Erfüllung seines mühevollen Ehrenamtes. Decharge können wir ihm erst erteilen, nachdem die Revisoren festgestellt haben, dass seine Rechnung stimmt; es wird dies morgen geschehen.

Ergänzend möchte ich noch bemerken, dass die Akademie der Wissenschaften der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft ein Werk über die 200 Jahr-Feier mit sämtlichen Adressen dediziert und übersandt hat zur Einverleibung in unsere, leider noch nicht vorhandene Bibliothek; vielleicht mag dies die Anregung zur Bildung einer solchen geben.

Hiermit, meine Herren, habe ich mein Mandat erfüllt; ich lege dasselbe in die Hände des Vorsitzenden zurück.

Herr Präsident van't Hoff, den Vorsitz übernehmend: Ich möchte bemerken, dass der Herr Vicepräsident wohl aus Bescheidenheit etwas unerwähnt liess, woran er sich im Interesse der Gesellschaft beteiligt hat. Sie werden sich erinnern, dass wir im letzten Jahr die Bedeutung der anorganischen Chemie besonders betont haben, und es ging daraus eine Adresse hervor, die den verschiedenen Regierungen in Berlin, München, Dresden, Karlsruhe und Stuttgart überreicht wurde. In Berlin, Karlsruhe und Stuttgart wurde die Adresse persönlich überreicht, während sie in den anderen Städten durch die Post zugestellt wurde. Einen wesentlichen Erfolg haben wir unserem Herrn Vicepräsidenten zu verdanken, der sich nicht damit begnügte, persönlich mit mir die Adressen dem Minister zu überreichen, sondern auch im Abgeordnetenhause seine geschätzte Stimme in der von uns befürworteten Angelegenheit geltend machte. So weit ist die Sache aber noch nicht, dass wir zu Laboratorien und Professoren gekommen wären, und können wir nur sagen: dankbar, aber nicht zufrieden. Aber jedenfalls ist damit doch ein weiterer Schritt gethan, und ich hoffe, Herr Doktor, dass sich ein dritter, vierter und fünfter Schritt anschliessen wird, bis wir dasjenige erreicht haben, was wir wünschen.

Wir kommen nunmehr noch zum letzten geschäftlichen Gegenstand, nämlich zu den Neuwahlen. Der Vorstand hält es für sehr wünschenswert, dass die Herren, welche ihm bis jetzt angehörten, auch weiterhin im Vorstande bleiben, sofern sie geneigt sind, sich wiederum der Mühe zu unterziehen. Wir kennen einander, wir haben miteinander gearbeitet und haben allmählich Erfahrung gesammelt. Zudem hat der Vorstand die Vollmacht, noch zwei neue Mitglieder hinzuzuwählen, was nötigenfalls geschehen kann. Ich schlage also vor, dass die Versammlung die Herren Dr. Böttinger, Dr. Rathenau und Prof. Dr. Le Blanc ersucht, sie möchten uns nochmals die bewährte Hilfe leisten, die sie in früheren Jahren uns geleistet haben. (Lebhafter Beifall und Zustimmung.) Erklärt sich Herr Dr. Böttinger zur Annahme bereit? (Herr Dr. Böttinger: Ja) und auch zur Uebernahme des Amtes als Vicepräsident? (Herr Dr. Böttinger: Ja.) Und Herr Professor Le Blanc? (Herr Prof. Le Blanc: Ich nehme mit Dank an.) Soviel ich weiss, ist Herr Dr. Rathenau nicht anwesend; ich hoffe aber, dass er denselben Entschluss fassen wird.

Zunächst möchte ich nun Herrn Professor Haber das Wort zu seinem Vortrage erteilen.

Herr Prof. Dr. F. Haber-Karlsruhe:



ÜBER DIE LÖSLICHEN ALKALISALZE DES EISENOXYDES UND DER EISENSÄURE[1]).

Das sauerstoffreichste Oxyd des Eisens, die Eisensäure, ist vor 60 Jahren von Fremy[2]) gefunden worden. Seit Jahrhunderten[3]) ist bekannt, dass Eisen mit Salpeter erhitzt eine Verbindung liefert, die mit amethystroter Farbe von Wasser aufgenommen wird. Fremy zeigte 1841, dass diese Lösung das Kalisalz einer Säure enthält, die in freiem Zustande nicht darstellbar ist und nach den übereinstimmenden Ermittelungen von Fremy selbst, von Rose[4]), Denham Smith[5]) und Mollins[6]) die Formel FeO_3 besitzt. Von den wasserlöslichen Salzen dieser Säure haben die Kali- und die Natronverbindung, von den wasserunlöslichen Salzen das Barytsalz genaues Studium erfahren. Die analytischen Bestimmungen kommen mit Retgers[7]) Versuchen über Mischkrystallisation in dem Ergebnis überein, dass diese Verbindungen zwei Basisäquivalente auf ein Mol der Säure enthalten, also nach dem Typus K_2FeO_4 zusammengesetzt sind, dem auch die Sulfate, Manganate, Chromate und andere mehr angehören.

Für die Darstellung der löslichen Ferrate sind drei Wege bekannt. Die Umsetzung des Eisens mit Salpeter ist die älteste Bereitungsmethode. Fremy (l. c.) hat eine Reihe von Modifikationen derselben angegeben, Trommsdorf[8]) und Wackenroder[9]), später A. W. v. Hofmann[10]), haben Beiträge zu ihrer Ausführung geliefert.

Einen zweiten Weg fand Fremy (l. c.) in der Einwirkung des Chlors auf eine Aufschwemmung von Eisenhydroxyd in starker Kalilauge, und Merz[1]), Foster[2]), Bloxam[3]) und Moeser[4]) haben diese Darstellungsweise später zum Gegenstand oder zum Ausgangspunkt von Versuchen gemacht.

Einen dritten Weg zur Erzeugung der Ferrate entdeckte Poggendorf[5]) bei Gelegenheit einer Untersuchung über den Sitz der elektromotorischen Kraft in Primärelementen. Er fand, dass gewisse Sorten von Gusseisen, und zwar diese im Gegensatz zu allen anderen Eisenvarietäten, sich anodisch unter Ferratbildung in Kalilauge lösten, wenn er ihnen, durch ein Diaphragma geschieden, Platin in Salpetersäure gegenüberstellte oder in den ungetrennten mit Kalilauge gefüllten Zellraum zwei solche Eisenplatten einführte und den Strom einiger Groveschen Elemente hindurchleitete. Rose hat nach dieser Methode die Kaliumferratlösungen bereitet, durch deren Analyse er Fremys Formel der Eisensäure bestätigte, und den Poggendorfschen Ergebnissen eine Reihe von Beobachtungen über das Verhalten der Ferratlösungen hinzugefügt. Vornehmlich wichtig ist darunter, dass in Rücksicht auf die Haltbarkeit der Lösung die Benutzung konzentrierten Alkalis bei der Darstellung empfehlenswert ist. Im übrigen wird der Einfluss indifferenter Salze auf die Zersetzlichkeit der Lösung, sowie deren Eigenschaft, unter Abgabe von Sauerstoff oxydierend zu wirken und dabei ihren Eisengehalt als Eisenhydroxyd abzusetzen, behandelt. A. W. v. Hofmann hat Poggendorfs Ermittelung, der zufolge nur Gusseisen diese eigenartige Ferratbildung ermöglicht, zu einem Vorlesungsversuch ausgebildet. Seitdem hat der Gegenstand keine weitere Durcharbeitung erfahren. Eine erneute Behandlung erschien um so nötiger, als auf dem abliegenden Gebiet der Akkumulatorentechnik eine widersprechende Erfahrung vorlag.

---

1) Die Versuche sind zum Teil gemeinsam mit Herrn Waldemar Pick angestellt.

2) Fremy, Compt. Rend. 12, S. 23; 14, S. 442; 15, S. 1106; 16, S. 187. Ann. chim. Phys. III (1844) 12, S. 361 und 457; Journ. f. prakt. Chemie 26, S. 108; Liebigs Ann. 40, S. 261 und 44, S. 254.

3) Kopp, Gesch. d. Chem., Bd. I, S. 191 bis 192. Braunschweig 1843.

4) Rose, Poggendorffs Ann. 59 (1843), S. 314.

5) Denham Smith, Philos. Magaz. 23, S. 217.

6) Mollins, Berichte d. Deutschen chem. Ges. 4, S. 626 und Bull. Soc. Chim. de Paris 16, S. 246 (1871).

7) Retgers, Zeitschr. für phys. Chemie 10, S. 529.

8) Trommsdorf, Arch. Pharm. 29, S. 103 (1842).

9) Wackenroder, Arch. Pharm. 33, S. 41 (1843).

10) A. W. v. Hofmann, Berichte der Deutschen chem. Ges. 2, S. 239.

---

1) Merz, Journ. für prakt. Chemie 101, S. 168 (1866).

2) Foster, Journ. Chem. Soc. (1879), Bd. 35, S. 123, siehe auch Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft 12, S. 846 (1879).

3) Bloxam, Chem. News 54, S. 43.

4) Moeser, Journ. f. prakt. Chemie 56 (1897), S. 425.

5) Poggendorf, Pogg. Ann. 54 (1841), S. 161.



Schoop [1]) giebt nämlich an, dass Stahlbleche bis hinauf zu 40°, weiches Eisen noch bei höheren Temperaturen, in der starken Aetzkalilauge des Zinkkupferakkumulators unter Ferratbildung langsam angefressen werden, falls sie anodischen Strom erhalten.

Ich habe deshalb — zunächst in Gemeinschaft mit Herrn Waldemar Pick — das Verhalten verschiedener Eisensorten gegen Kalilauge und Natronlauge studiert. Dabei haben wir in Würdigung des Poggendorfschen Ergebnisses, dass die Reduktion der Eisensäure an der Kathode vergleichsweise träge verläuft, bei ungeschiedenem Zellraum gearbeitet.

Gleich die ersten Beobachtungen führten zu einem bemerkenswerten Ergebnis. Als nämlich Schmiedeeisen (Schwarzblech, abgeschmirgelt) und Feilenstahl in einer Kalilauge vom spez. Gewicht 1,36 (bei 26°gemessen) als Anoden einem Strom von einigen Ampère pro Quadratdecimeter (bei 29°, bezw. 22°) unterworfen wurden, trat während der ersten Momente nach Stromschluss die Bildung roter Schlieren auf. Nach wenigen Augenblicken war nur noch Sauerstoffentwicklung als anodischer Vorgang zu beobachten [2]). Aber diese vorübergehende Ferratbildung konnte beliebig oft hervorgerufen werden, wenn nach einigen Sekunden des Stromflusses die Pole vertauscht und nunmehr für kurze Zeit die zuvor anodisch polarisierte Elektrode zur Kathode gemacht vurde, um danach von neuem anodisch polarisiert zu werden.

Ein entsprechender Versuch ist hier vorbereitet. Der parallelopipedische hohe und schmale Glastrog ist mit Kalilauge vom spez. Gewichte 1,42 beschickt. An seinen gegenüberliegenden Breitseiten liegen zwei Schmiedeeisenbleche an, welche eine bespülte Fläche von je 0,5 qdm einander entgegenkehren und mit den Polen einer passenden Stromquelle unter Vermittelung einer Wippe verbunden sind. Bei einer Stromstärke von 0,6 Ampère erscheint die anodische Platte zunächst dunkel, nach einigen Augenblicken setzt die Sauerstoffentwicklung ein, und die Platte erscheint purpurrot von einer Ferratschicht, welche an ihrer Oberfläche gebildet ist und von den aufsteigenden Gasblasen mitgenommen wird. Wenn man den Strom etwa viermal in der Minute umkehrt, so färbt sich die Lösung bald dunkelrot von gebildetem Kaliumferrat. Man kann die Stromstärke auf das Vierfache steigern oder die Kalilauge durch Natronlauge ersetzen, ohne das Phänomen in seinem Wesen zu ändern. Auch kann man die Konzentration des ätzalkalischen Elektrolyten sehr weit verringern, ohne dass die Erscheinung verschwindet. Die Erzeugung konzentrierterer Ferratlösungen auf diesem Wege ist aber an die Benutzung konzentrierter Aetzalkalilaugen geknüpft.

Als erstes Ergebnis ist mithin zu bezeichnen, dass weiches wie hartes Eisen unmittelbar nach vorangehender kathodischer Polarisation in Aetzalkalilösungen bei Zimmertemperatur anodisch Ferrat bildet.

Aber auch bei dauernder anodischer Polarisation gelangt man zu demselben Ergebnis, sofern man die Stromdichte klein und die Alkalikonzentration hoch wählt. Herr Pick hat eine Reihe quantitativer Bestimmungen ausgeführt, in denen Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahlplatten in Kalilauge oder Natronlauge während längerer Zeit einem schwachen Strome anodisch ausgesetzt und die Eisenmengen bestimmt wurden, welche dabei in Lösung gingen. Die Platten waren in parallelopipedischen Trögen längs der Breitseiten untergebracht und parallel geschaltet, während ein Platindraht, der zwischen ihnen eingehängt war, als Kathode diente. Nach einer im allgemeinen 48stündigen Versuchsdauer wurden die Platten und die Kathode entfernt, der Elektrolyt angesäuert und sein Eisengehalt mittels Permanganat bestimmt. Das am kathodischen Platindraht haftende, aus der Ferratlösung abgeschiedene Eisen und das an der Oberfläche der Elektrodenplatten adhärierende abspülbare Ferrat wurden besonders ermittelt. Das aus diesen drei Einzeldaten gefundene Gesamteisen auf Ferrat umgerechnet

1) Schoop, Sekundärelemente, Teil III, S. 58 (Halle 1895). Eine Rotfärbung, welche in der Fabrikation des Bleiakkumulators beim Formieren gepasteter Platten in Schwefelsäure auftritt, ist niemals von Eisensäure veranlasst. Sie wird bedingt durch einen Mangangehalt der verwendeten Glätte oder Mennige.

2) Poggendorf (l. c.) bringt in seiner Abhandlung eine Fussnote des Inhalts, dass er beim Stahl zuweilen einen vereinzelten roten Faden sah. Beim Schmiedeeisen zeigte ihm die Flüssigkeit eine so geringe Spur von Färbung, dass sie nur eben durch den Vergleich mit nicht gebrauchter Kalilauge bemerkbar war.



ergab die Stromausbeute in Berücksichtigung der Angaben des Kupfervoltameters, das sich im gleichen Stromkreis befand. Zum Vergleiche wurde die Ferratbildung aus reinem Eisen herangezogen, das nach Hicks und O. Shea[1]) auf Platin niedergeschlagen war.

Tabelle I.

Anoden-material	Elektrolyt und spez. Gew. desselben	Stromdichte Amp. pro qdm	Ampère-Stunden	Stromausbeute an Ferrat in % der Theorie	Nr.
	Na OH				
Gusseisen . . .	1,434	0,1	5,97	42,56	1
Stahl	"	0,1	7,77	21,55	2
Schmiedeeisen .	"	0,12	5,38	10,95	3
	KOH				
Gusseisen . . .	1,514	0,1	5,97	35,95	4
Stahl	"	0,08	7,77	14,44	5
Schmiedeeisen .	"	0,12	5,29	2,53	6
Eisen nach Hicks und O. Shea .	"	0,12[2])	4,98	4,60	7

Von den als Ferrat gelösten Eisenmengen fanden sich nach dem Entfernen der Elektroden 62% bis 74% in dem Elektrolyten, 2% bis 14% waren an dem kathodischen Platindraht als Metall abgeschieden, und der Rest haftete in Form einer ferratreichen abspülbaren Schicht an den Anodenplatten. Bei dem Versuch mit Gusseisen in Kalilauge waren Ferratkryställchen im Elektrolyten.

Diese Zahlen, welche noch durch erneute Bestimmungen kontrolliert und ergänzt werden sollen, lassen immerhin deutlich erkennen, dass zwischen den verschiedenen Eisenarten kein grundsätzlicher Unterschied, sondern nur ein gradueller besteht. Auch bestätigen sie, dass die Reduktion des Eisens an der Kathode sich auf vergleichsweise kleine Mengen beschränken lässt. Durchgängig tritt eine Begünstigung der Ferratbildung bei Natronlauge gegenüber der Kalilauge hervor, was in der Schwerlöslichkeit des Kaliumferrates, der Leichtlöslichkeit des Natriumferrates in den entsprechenden Lösungen der Aetzalkalien eine naheliegende Begründung findet.

Somit ergiebt sich als zweites Resultat, dass alle Eisensorten bei anodischer Polarisation mit schwachen Stromdichten in konzentrierten Lösungen von Kali- und Natronlauge bei Zimmertemperatur Ferrat bilden.

Der eigenartige graduelle Unterschied im Verhalten der Eisensorten hat zu physikalischen Ermittelungen veranlasst, die noch nicht abgeschlossen sind. In die Augen fallend ist der Umstand, dass an frischen, lebhaft Ferrat bildenden Gusseisenbruchflächen die gleichzeitig entstehenden Sauerstoffblasen langsam gross werden, ehe sie sich ablösen und aufsteigen. An anderen Flächen, wo feine Bläschen aufperlen, ist die Ferratbildung gering. Von Belang ist dabei jedenfalls die verhältnismässig längere Zeitdauer, während der die Flüssigkeit an den Ferrat bildenden Anodenteilchen relativ ruhig bleibt, denn eine Bewegung des Elektrolyten ist dem Zustandekommen der Eisensäurebildung, wie Herr Pick ermittelt hat, abträglich. Polarisationsmessungen nach der Fuchsschen Methode mittels der früher von mir beschriebenen und benutzten Lugginschen Kapillare[1]) lehrten, dass die Ferratbildung an Schmiedeeisen und Stahl keineswegs ein besonders hohes Anodenpotential fordert; sie tritt bei Steigerung des Stromes von minimalen Werten aufwärts vielmehr bei denselben ziemlich tiefen Potentialen auf, bei denen auch die Sauerstoffentwicklung an den Schmiedeeisen- oder Stahlanoden in diesen konzentriert alkalischen Lösungen beginnt, Potentialen, die weit unter dem Wert liegen, bei welchem blankes Platin sich mit Sauerstoffbläschen bedeckt.

Was den Einfluss der Temperatur angeht, so hatte sich bereits bei kursorischen Ermittelungen mit Herrn Pick gezeigt, dass Gusseisen in Kalilauge bis zu 150° hinauf als Anode rote Nebel bildete, deren Farbe im Elektrolyten sich rasch in Grün verwandelte. Ich habe dann meinerseits diese Seite der Sache eingehender studiert. Dabei habe ich von der Benutzung technischer Eisensorten, deren Nebenbestandteile immer Komplikationen ermöglichen, abgesehen und lediglich galvanische Eisenniederschläge als Anoden benutzt, die in einer mattierten Platinschale nach Classens Vorschrift (aus einer Lösung von 10 g Mohrschem

1) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. II, S. 406.

2) Die Versuchsanordnung war hier eine etwas andere.

1) Haber, Zeitschr. f. phys. Chemie XXXII, S. 208.

29



Salz und 55 g Ammonoxalat pro Liter) erzeugt waren. Als Elektrolyten benutzte ich meistens Natronlauge vom spez. Gew. 1,43 bis 1,46 in Berücksichtigung des zuvor mitgeteilten Ergebnisses, dass die Stromausbeuten sich günstiger mit Natronlauge als mit Kalilauge gestalten. Es fand sich alsbald, dass der Einfluss der Temperatursteigerung auf die Ferratbildung ein sehr günstiger ist.

Ich habe einen entsprechenden Versuch hier vorbereitet. Die mit dem Eisenniederschlag belegte Schale ist mit 50 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,46 beschickt, welche diesen Niederschlag gerade bedecken. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt 70°. Ich lasse 90 Sekunden einen Strom von 2,3 Amp. wirken. Die Ferratbildung setzt sofort auf das intensivste ein und liefert die tiefrote Lösung, die ich vorführe. Der gleiche Versuch, bei 0° ausgeführt, zeitigt ein minimales Ergebnis. Verdünnung der Natronlauge auf die Hälfte lässt den Versuch in der Wärme qualitativ ungeändert, aber die Ausbeute sinkt — in der Wärme gleich wie in der Kälte — mit der Konzentration, und Natronlauge 1 : 10 lässt eben noch eine rötliche, rasch verschwindende Färbung bei gleicher Arbeitsweise erhalten.

Einige Ausbeutezahlen, die ich bei ganz gleichartigen Versuchen ermittelt habe, geben folgendes Bild. Bei 0° beginnende Elektrolyse, während deren die Temperatur durch die Stromwärme langsam bis 6° und schliesslich bis 10° steigt, liefert mit 1 1/2 bis 2 Amp. und 250 Coulomb nur Spuren Ferrat. Unter denselben Bedingungen entsteht bei 30° bis 32° eine schwache Lösung, deren Eisengehalt im Mittel 15 % des bei quantitativer Ferratbildung möglichen entspricht. Bei 70° bis 75° entsteht unter gleichen Bedingungen eine tiefrote Lösung. Auch an der Kathode scheidet sich merklich Eisen ab. Dieses Eisen mit dem in Lösung verbleibenden zusammengenommen entspricht einer Stromausbeute von sehr nahe 100 % auf Ferratbildung berechnet[1]).

[1]) Wie am Schlusse nochmals betont ist, lassen sich definitive Angaben über die Stromausbeute in der Wärme erst machen, wenn festgestellt ist, ob das Eisen neben dem Uebergang in Ferrat an der Anode auch Uebergang in lösliches Ferrit erfährt. Diese Untersuchung ist im Gange.

Das Eisen, welches nach dem Versuch in der Schale zurückbleibt, zeigt in schöner Weise die Nobilischen Ringe; bei längerer Versuchsdauer ist es von gleichmässig blauer oder dunkler Farbe. Gleichzeitig besitzt es die Eigenschaft der Passivität. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, bleibt es zunächst bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Nach einiger Zeit, die ich gelegentlich zu 1/2 Stunde ermittelte, findet indessen ein sichtbarer Angriff statt; die dunkle, passive Haut verschwindet fast plötzlich, und das helle, darunter liegende Eisen wird unter Wasserstoffentwicklung rasch gelöst. Die passive Haut oder Eisenschicht ist kein wesentliches Hindernis für die Fortsetzung der Ferratbildung, aber doch anscheinend eine kleine Erschwerung.

Die rote Ferratlösung, welche der Versuch liefert, hat nun eine merkwürdige Eigenschaft. Rose (l. c.) sagt, dass die Ferratlösungen das Aufkochen vertragen, aber nachher instabiler sind, als vorher. Dies bedarf der Ergänzung. Setzt man nämlich das Kochen nur ein wenig länger fort, so verschwindet die rote Färbung unter Sauerstoffentwicklung vollständig, aber es wird kein Eisen gefällt. Man kann die Dauer der Elektrolyse auf mehrere Minuten ausdehnen, oder auch bei gleicher Versuchsdauer die Natronlauge verdünnter wählen, ohne an dem Ergebnisse etwas zu ändern. Die verkochte Lösung erscheint, wenn man nicht besondere Vorsichten beachtet, smaragdgrün, und es liegt nichts näher, als eine grüne Verbindung des Eisens, eine Zwischenstufe zwischen Oxyd und Eisensäure, in dieser Flüssigkeit zu suchen. Der Glaube, dass eine solche grüne, saure Eisenverbindung existiert, ist in der Chemie mehrfach hervorgetreten, und die Anschauung, dass die grünen Aetznatronschmelzen der Technik einer Säure des Eisens ihre Färbung verdanken, ist sehr verbreitet. Ich lege Ihnen eine solche grünliche Schmelze vor, die ich der Liebenswürdigkeit eines befreundeten Industriellen verdanke. Sie wird durch Zusatz von Schwefel in jener Fabrik entfärbt, ohne indessen nach dem Klären ihren färbenden Bestandteil ganz einzubüssen. Denn wenn der Inhalt der Pots in die eisernen Versandtrommeln gefüllt ist und dort erstarrt, so findet oft eine hübsche Krystallisationserscheinung statt, welche



bewirkt, dass der Trommelinhalt mit Ausnahme der Mitte rein weiss ist, während der innerste, zuletzt erstarrte Kern grünblau ist, wie Sie dies an den vorliegenden Kernbruchstücken erkennen. Das reine Aetznatron erstarrt also zuerst, und die färbende Masse reichert sich in dem am längsten heiss bleibenden Centrum zu einer Lösung von tieferem Erstarrungspunkt an.

Das färbende Agens ist in diesem Falle Mangan, und eine eingehende Prüfung der grünen, verkochten Ferratlösungen hat die gleiche Substanz stets darin ergeben. Die Geringfügigkeit des Mangangehaltes, welche diese Färbung zu veranlassen ausreicht, ist eine ausserordentliche, und es war für die vorliegende Frage misslich, dass eine sorgsame Prüfung überall in den angeblich reinsten Aetznatronproben des Handels Manganspuren entdecken liess[1]).

Schliesslich erwies sich ein Natriumhydrat der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin aus Natriummetall ganz davon frei. Eine systematische Reinigung des Eisens, das zur Niederschlagslösung verwandt wurde, durch wiederholte Fällung mit Ammoniak und Chlorammon, die Benutzung dieses Natriumhydrats, die Ausführung des Verkochens im Silbertiegel und die thunlichste Vermeidung von Glas führte schliesslich zu vollständig farblosen Lösungen. Das Verkochen im Silbertiegel hat den Missstand, der bei Verkochen in Glas entfällt, dass sich ziemlich viel Eisensesquioxyd an der von der Flamme bespülten Tiegelwand absetzt und dadurch der Lösung verloren geht. Immerhin enthielt eine solche völlig farblose, verkochte Lösung in 50 ccm beispielsweise noch 15 mg Eisen (als Metall berechnet) und gab mit Wasser, rascher bei partieller Neutralisation, eine dichte Abscheidung von Eisenhydroxyd. Dieselbe farblose Lösung, die man durch Verkochen erzielt, kann man durch Zusatz von Sulfit zu der Ferratlösung erhalten. Sie besitzt in jedem Falle die Eigenschaft, mit ausgekochtem Wasser ziemlich schnell ohne Gasentwicklung mit Abscheidung von Eisenhydroxyd zu zerfallen. Wenn die Elektrolyse länger ausgedehnt oder verdünntere Natronlauge verwendet wird, so erscheint die manganfreie Lösung ein wenig gelblich, und wenn man sehr starke Ferratlösungen anwendet, so trübt sich die verkochte Lauge alsbald unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, das durch Asbestfiltration beseitigt werden kann. Die farblose bis schwach gelbliche Lösung, die bei der Sauerstoffabgabe des Ferrates entsteht und mit ausgekochtem Wasser Eisenoxydhydrat liefert, konnte ihrer Zusammensetzung nach unmöglich weniger Sauerstoff als das Eisenoxyd enthalten[1]), wohl aber konnte darin immerhin eine farblose, höhere Oxydationsstufe des Eisens vorhanden sein, deren Gasabgabe um der kleinen Menge willen nicht wahrnehmbar war. Zirnité[2]) hat in einer kurzen Notiz vor zwölf Jahren angegeben, dass Eisenhydroxyd in Natronlauge von 34 % Gehalt beim Einblasen von Luft farblos sich auflöst, und eine Oxydationsstufe des Eisens darin vermutet, die noch sauerstoffreicher als das Ferrat ist. Ich habe deshalb Analysen ausgeführt, um das Atomverhältnis des Sauerstoffes zum Eisen zu bestimmen. Von den wechselnden Wegen, die ich beschritt — Zerlegung der Lösung durch Wasser in einem absolut sauerstofffreien Wasserstoffstrom, der danach getrocknet, über heissen Platinasbest und durch gewogene Wasserabsorptionsapparate geleitet wurde; Zerlegung der Lösung mit Wasser nach Zufuhr von Schwefligsäuregas und Ermittlung der gebildeten Schwefelsäure und des Eisenhydroxydes; Zerlegung der Lösung durch Wasser in Gegenwart von Zinnoxydulnatron und Ermittlung des Gehaltes an Zinn, das in der Oxydulstufe geblieben war, nach dem Ansäuern — führte aus experi-

1) Man neutralisiert 50 bis 100 g des zu prüfenden Aetznatrons unvollständig mit einer Schwefelsäure, die beim Abrauchen einen manganfreien Rückstand lässt. Die schwach alkalische Flüssigkeit wird mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt und am nächsten Tage abfiltriert. Der Niederschlag wird in Schwefelsäure unter Zugabe von etwas schwefliger Säure gelöst, die Lösung stark eingeengt, mit Salpetersäure versetzt und mit manganfreiem Bleisuperoxyd geprüft. Damit die rote Manganfärbung nicht durch die gelbe Eisenoxydfarbe gestört wird, kühlt man zum Schluss die Lösung möglichst stark ab.

1) Beim Ansäuern der verkochten Lösung mit gefrorener Schwefelsäure bei Temperaturen, die nicht über 5° steigen, erhält man eine Flüssigkeit, die von Spuren Permanganat gerötet, von Titansäure nicht gefärbt wird. Es ist also ebenso wenig ein Superoxyd als Oxydul in den verkochten Lösungen enthalten.

2) Zirnité, Chemiker-Ztg. 1888, S. 355.

mentellen Gründen nur die Behandlung mit dem Zinnsalz zu einem befriedigenden Ergebnis. Es gelang, in den schwach gelblichen Lösungen nach dieser Methode in Stickstoff-, bezw. Wasserstoffatmosphäre den Gehalt an Sauerstoff zu bestimmen, welchen das gelöste Eisen über das Oxydul hinaus enthält. Während das Oxyd auf 1 *FeO* 0,5 Atome Sauerstoff verlangt, wurden 0,56, 0,58, 0,58 Atome gefunden, und, wie blinde Versuche ergaben, war die kleine Differenz auf einen verbliebenen Sauerstoffgehalt der relativ sehr grossen Flüssigkeitsmengen zurückzuführen, welche bei dem Versuch verwendet werden mussten. Danach liegen in diesen farblosen bis schwach gelblichen Flüssigkeiten Lösungen des Eisenhydroxydes vor. Zirnité irrt, indem er eine höhere Oxydationsstufe vermutete, und Löw[1]), der 1870, sowie van Bemmelen und Klobbie[2]), die 1894 angaben, dass Eisenhydroxyd, bezw. Oxyd in starker Natronlauge sich etwas löst, und in dieser Lösung ohne weiteres eine Ferritlösung sahen, sind mit ihrer Meinung im Rechte. Man erhält in der That eine gleichartige gelbliche Lösung aus Eisenhydroxyd mit starker Natronlauge, aber die Bereitungsweise aus Ferrat ist entschieden zu bevorzugen. Die charakteristische Reaktion der Flüssigkeit ist die mit Schwefelalkali oder Schwefelammon. Man erhält eine prachtvoll rote Lösung, welche offenbar in reinerer Form jene lösliche Schwefeleisenalkali-Doppelverbindung darstellt, welche die Technik in den Rotlaugen der Leblanc-Sodafabrikation kennt[3]). Beim Versetzen mit Wasser zerfällt sie, indem sie zunächst die von Rose schon erwähnte schwarzgrüne Schwefeleisenlösung liefert, die das Schwefeleisen nur äusserst langsam absetzt.

Die gelblichen Ferritlösungen habe ich mit einem Gehalte von 2 g Eisen pro 1 Liter *NaOH* vom spez. Gew. 1,452 erhalten, indem ich nach der erläuterten Weise $8^1/_2$ Minuten mit 2,3 Amp. bei 70° elektrolysierte, verkochte und durch Asbestfiltration eine geringe Trübung beseitigte. Der anodischen Stromwirkung ausgesetzt, gehen nun diese Ferritlösungen glatt in Ferrat über. Ich führe Ihnen den Versuch vor, indem ich dieselbe Classensche mattierte Schale benutze, die jetzt vom Eisen befreit ist und bei gelinder Wärme mit der Schalenwand als Anode elektrolysiere.

Zu den schon besprochenen elektrochemischen Darstellungsweisen der Eisensäure tritt somit eine neue, die anodische Oxydation der alkalischen Ferritlösung. An der Kathode entsteht dabei, ebenso wie aus der Ferratlösung, etwas Eisen. Durch Verkochen kann man die so erzeugten Ferratlösungen wieder in die Ferritlösung zurückverwandeln.

Noch einer letzten Modifikation habe ich zu gedenken. Aus den Zeiten her, wo man die Aetznatronlauge des Grossbetriebs im Dampfkessel konzentrierte, besteht ein Interesse an der Angreifbarkeit des Eisens durch Alkali, und die Honigmannsche[1]) Natronlokomotive hat vor 15 Jahren den Anteil an diesem Gegenstande sehr belebt. Wir besitzen verschiedene Untersuchungen von Lunge[2]), Venator[3]), W. Thomson[4]) über den Gegenstand, welche es ausser Zweifel stellen, dass Eisen gegen verdünntes Alkali stabil ist, von starker kaustischer Lauge in der Hitze aber angegriffen wird. Für die vorliegende Untersuchung war dies von Belang rücksichtlich der Frage, ob das Eisen bei 70° etwa erheblich durch chemische Wirkung des Alkalis sich löste. Das ist nicht der Fall, die drei Minuten mit dem galvanischen Niederschlage bei 75° in Berührung befindliche Lauge löst nur Spuren Eisen auf. Aber bei höherer Temperatur ändert sich das Bild, und wenn man in der eisenbekleideten Schale die Natronlauge sieden lässt, wobei sie sich langsam weiter konzentriert und bis 150° in ihrem Siedepunkt ansteigt, so resultiert in einigen Minuten eine grau-bläulich grüne Lösung, welche nicht unerhebliche Eisenmengen enthält. Venator hat bei seinen lang ausgedehnten Einwirkungsversuchen binnen drei bis zehn Tagen bei 200° aus Gusseisen smaragdgrüne Lösungen erhalten, die pro 1 kg der Lauge 1 g Eisen gelöst ent-

1) Zeitschr. f. analytische Chemie 1870, S. 463.

2) Journal f. prakt. Chemie 1892, Bd. 46, S. 497.

3) Lunge, Soda-Industrie, Bd. II, S. 546, 559, 693 (Braunschweig 1894).

1) Dinglers polytechn. Journal, 256 (1885), S. 2.

2) Lunge, Chemische Industrie 1886, S. 47.

3) Venator, Chem.-Zeitung 1886, S. 320.

4) W. Thomson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, S. 118.

hielten. Er spricht sie, offenbar um ihrer Farbe willen, als Oxydul-Lösungen an. Aber da diese Lösungen mit Wasser Eisen als Oxydhydrat fallen liessen und an der Luft wochenlang haltbar waren, so hat er sicherlich nichts anderes als Ferritlösungen in Händen gehabt, die durch Manganat gefärbt waren. Die Uebereinanderlagerung des bläulichgrünen Manganat-Tones und der gelblichen Ferritfarbe bedingte die Smaragdfärbung. Die oxydulhaltige Lösung, welche beim schwachen Sieden der konzentrierten Natronlauge in der mit galvanischem Eisen bedeckten Schale binnen wenigen Minuten entsteht, fällt mit Wasser schwarzbraun. Der Niederschlag ist schwach magnetisch, und seine Auflösung in Salzsäure giebt mit reinem roten Blutlaugensalz Turnbulls Blau. An der Luft erstarrt diese eisenoxydulhaltige starke Lauge beim Erkalten, aber sie oxydiert sich, und nach einem Tage findet man darin eine kaum gefärbte Eisenoxydnatronverbindung, und Zusatz von Wasser bringt dann, wie zu erwarten, nur die Sesquioxydstufe des Eisens zur Abscheidung.

Diese oxydulhaltige Lösung verhält sich nun in der Classenschen Schale genau wie die Ferritlösung, auch sie geht durchaus in Ferrat über, und diese Ferratlösung liefert verkocht wieder Ferritlösung.

Ich erwähnte soeben die Abscheidung einer Eisenoxydnatronverbindung aus oxydulhaltiger ätzalkalischer Eisenlösung. Ich bin der Beobachtung an diesem Zusammenhange noch nicht näher nachgegangen. Aber unter den Eigenschaften der zuvor beschriebenen Ferritlösungen habe ich eine der wichtigsten noch zu nennen, dass sie, bei Zimmertemperatur einen bis zwei Tage sich selbst überlassen, ihren ganzen Eisengehalt bis auf winzige Spuren in Gestalt eines weissen, gut krystallisierten Salzes abscheiden, das Sie, meine Herren, in dieser gestern bereiteten Lösung abgesetzt sehen. Ist die Lösung durch Mangan zuvor grün gefärbt, so bleibt das Manganat durch die Farbe kenntlich in Lösung, das weisse Salz bildet dann den Bodensatz der blaugrünen Lösung. Die Verbindung ist von ausserordentlicher Unbeständigkeit. Betrachtet man ihre Krystalle unter dem Mikroskop an der Luft, so ist es ein schöner Anblick, sie — zunächst ohne Formänderung — rotbraun werden zu sehen. Makroskopisch sehen Sie den gleichen Zerfall blitzschnell geschehen, wenn ich das aus der Lösung entfernte Salz mit Wasser übergiesse. Auf Thon getrocknet, wird die Substanz durch den feuchten, kohlensäurehaltigen Hauch des Mundes sofort unter Abscheidung ihres Eisens in der Sesquioxydstufe zerlegt. In konzentrierter Natronlauge, aus der das Salz krystallisiert, lässt es sich bei vorsichtigem Erwärmen wieder auflösen, und es hat eine grosse Neigung, in ein beständigeres gelbgrünliches Salz überzugehen, das man aus diesen Lösungen ebenfalls erhalten kann. Die ungemeine Labilität der Verbindung hat mich vorläufig gehindert, in ihre Zusammensetzung näher einzudringen. Ich habe nur mehrfach den Eisengehalt flüchtig auf Thon getrockneter Proben bestimmt und fand:

0,5960 g	enthielten Eisen als Fe_2O_3	berechnet	20,35 %
0,0995 „	„ „ „ „	„	19,8 „
0,1920 „	„ „ „ „	„	16,8 „

Somit muss ich noch dahingestellt sein lassen, ob hier die einfachste Form des Ferrits vor uns liegt, oder eine kompliziertere Eisenoxydverbindung. Wenn es erlaubt ist, aus den Eigenschaften einer erst unvollkommen gereinigten Substanz Schlüsse zu ziehen, so möchte ich der ersten Deutung den Vorzug geben.

Meine Herren! Die Ergebnisse, die ich Ihnen mitgeteilt habe, verlangen noch verschiedene ergänzende Versuchsreihen. Es bedarf zunächst der Prüfung, ob das Eisen bei der Ihnen vorgeführten Ferratbildung in der Wärme durchweg sechswertig, oder teils sechs-, teils dreiwertig in Lösung geht. Erst dann werden definitive Stromausbeutenwerte zu ermitteln sein. Auch die Kathodenvorgänge bedürfen näherer Erforschung. Ich hoffe darüber ein anderes Mal berichten zu können. Hier möchte ich Herrn Victor Rodt und Herrn Dr. Kortright noch meinen Dank sagen für die Beihilfe, die sie mir gelegentlich bei den Versuchen geliehen haben.

Präsident: Meldet sich jemand zur Diskussion? — Es scheint dies nicht der Fall zu sein. Dann möchte ich Herrn Dr. Quincke bitten, das Wort zu seinem Bericht zu ergreifen.

Herr Dr. Quincke-Leverkusen:



REFERAT ÜBER ELEKTROCHEMISCHE VERFAHREN, APPARATE UND PRODUKTE AUF DER PARISER AUSSTELLUNG.

M. H.! Veranlasst durch unsere Herren Vorsitzenden, Herrn Professor van't Hoff und Herrn Dr. Böttinger, denen ich für all ihr Interesse und all ihre Weisungen hier meinen ergebensten Dank wiederholen möchte, ist es schon heute meine Aufgabe geworden, Ihnen in kurzem Umrisse ein Bild des jüngsten Kindes unter den Gruppen einer Weltausstellung, der Elektrochemie, wie sie in Paris uns vorgeführt wird, zu geben.

Der Beschauer der Ausstellung, der ohne die Absicht, ein spezielles Gebiet zu studieren, sie besucht, wird vor allem durch die unbeschreiblich schöne Gesamtanlage der Gebäude gefesselt werden, durch die Perspektive, die sich von der Avenue Nicola zwischen den beiden neuen Kunstpalästen hindurch über die grossartige Brücke Alexandre III. auf die zwei Frontgebäude der Invalidenesplanade eröffnet. Die Illustration der Baustile aller Völker und Zeiten in der Rue des nations am Seinequai wird er bewundern und die spezielle Durchbildung der prächtigen Scenerie Pariser Baustils und Pariser Lebens, wie sie auf dem Marsfelde zwischen der fast übermodernen Front des Elektrizitätspalastes unter dem Eiffelturme hindurch bis zu den afrikanischen und asiatischen Gebäuden am Trokadero sich darbietet. Aber er wird daneben ein so vollständiges Bild der gesamten künstlerischen und technischen Entwicklung des 19. Jahrhunderts in sich aufnehmen, dass auch die höchst gespannten Erwartungen ihm übertroffen scheinen. Skulpturen und Gemälde, Gartenbau, Ausstattungsindustrie und Juwelierkunst, Textilgewerbe, Bergbau und Maschinen aller Art sind so überwältigend, so eingehend von den verschiedenen Nationen vorgeführt, dass das Einzelne vor dem Auge des Beschauers fast verschwinden muss. Selbst der Fachmann, dem die Kollektivausstellungen mancher Industrieen, besonders der Lyoner Seiden, der deutschen chemischen Industrie, der schweizer Uhrenfabrikation unübertrefflich erscheinen müssen, wird zum Einzelstudium schwer Sammlung und Ruhe finden.

Unter den 121 Klassen der Ausstellung nimmt die Elektrochemie die 24. ein; sie sollte sich in der Mitte des Elektrizitätspalastes und in einem besonderen Annex an der Avenue de la Bourdonnais vereinigt finden. Aber ihre Ausbeutung ist bereits so gross geworden, dass man fast in jedem Teile der Ausstellung bei den verschiedensten Nationen ihren Anwendungen begegnet und dass ich Ihnen eine vollständige Aufzählung ihrer Teile nicht bieten könnte.

Ich möchte nun Ihnen zuerst von den wissenschaftlichen Apparaten und Präparaten erzählen, dann Apparaturen und vor allem arbeitende Verfahren schildern, die im Betriebe vorgeführt wurden, und endlich Produkte und ihre Apparate im einzelnen skizzieren.

I. Wissenschaftliche Apparate. — Der älteste ausgestellte, mit der Elektrochemie freilich nur lose zusammenhängende Apparat, bei dem die Elektrizität mitwirkte, ist die Glaskugel von etwa acht Liter Inhalt mit Zündung durch den elektrischen Funken, in welcher 1783 Lavoisier und Meusnier die Wassersynthese durchführten.

Vier Apparate, in derselben historischen französischen Abteilung ausgestellt, erinnern an Berthelots berühmte Synthesen: das oeuf électrique, eine Glaskugel mit zwei durch Rohransätze eintretenden Drähten, in dem die Acetylenbildung vor sich ging, eine gebogene Röhre mit Metallbelag und eingeführtem Drahtpol für die Benzolsynthese, der ähnliche, in einer Quecksilberwanne stehende Apparat zur Ammoniakbildung aus Stickstoff und Wasserstoff, endlich die zwei halbrund gebogenen Rohre mit ihren Poldrähten, in denen Cyanwasserstoff erzeugt wurde.

Moissans Platinapparat, mit dem das Fluor entdeckt wurde, findet sich neben neueren Kupferapparaten, die von Contenan et Godart fils zum allgemeinen Gebrauche hierfür hergestellt und mit Diaphragma aus Kupferjalousieen, welche sich durch das Fluor mit unlöslichem Fluorkupfer überziehen, versehen sind.

Ein vollständiger elektrochemischer Arbeitsplatz ist vom Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen mit speziellen Apparaten für Bestimmung der Zersetzungsspannung, Dielektrizitätskonstante etc. vorgeführt.



Von elektrischen Oefen für Laboratorien wäre der aus Porzellanmasse mit Porzellandeckel gebildete Moissansche zu erwähnen, dessen wagerechte Kohlen auf einer unter dem Ofen durchgehenden Holzschiene verschoben werden, und ein aufklappbarer Ofen in kupferner Fassung von Poulenc frères, Paris, etwa 25 cm im Quadrat bei 40 cm Höhe messend, dessen obere Kohle in einem Bügel verschiebbar ist.

II. Wissenschaftliche Präparate. — Von historischem Interesse ist Péligots Uranium von 1842, Bunsens Magnesium, Berthelots Persulfate von Ammonium und Kalium. Besonders zahlreich sind Verbindungen, welche die Moissansche Schule zeigen, vertreten: geschmolzener Kalk; Bor, künstliche Diamanten, Chrom, Vanadin; Boride von Beryllium, Strontium, Calcium; Phosphide von Chrom, Nickel, Kobalt, Eisen, Strontium, Barium; gelbe Krystalle von Aluminiumcarbid; Graphit und braunes pulveriges Calciumcarbid; Carbide von Cer, Lanthan, Neodym u. a. m. Guntz hat Lithium in Blattform und Draht ausgestellt; eine ganze Reihe von Ausstellern führen Schwermetalle und ihre Legierungen vor: Clerk geschmolzenes Eisen, Ferro-Mangan mit 83 % Mangan, Ferrochrom, Poulenc Wolfram, Molybdän, Silicium, Siemens & Halske aus den Oxyden mit Calciumcarbid reduzierte Metalle u. s. f.

III. Allgemeine Apparaturen. — Unter den Messapparaten ragt die Kollektion von Siemens & Halske hervor; die neuen Widerstände sind aus Manganindrähten (eine Mangan-Nickel-Kupfer-Legierung der Isabellenhütte) angefertigt, die einen Temperaturkoëffizienten von nur 0,00001 (gegen 0,0002 für Nickelin, Konstantan) zeigt.

Kohlen für elektrochemische Zwecke werden von den verschiedensten Firmen (z. B. Le Carbone [auch graphitartige], Lessing-Nürnberg etc.) meist in Stäben ausgestellt; eigentümlich ist eine Konstruktion von Siemens & Halske, welche konische Segmente mit ineinander greifenden Schwalbenschwanz-Ausschnitten durch Metallbänder zu Cylindern zusammenfassen.

Aluminiumkabel von etwa 40 mm Durchmesser, aus 4 mm-Drähten geflochten, bilden im elektrochemischen Annex die Starkstromleitung; Aluminiumschienen hat u. a. Heraeus-Hanau ausgestellt.

Unter den Heizkörpern sind Stäbchen von Davoillée Fres & Cie., aus Nickelpulver in Porzellanmasse eingebrannt, zu erwähnen, die bei 60 qmm Querschnitt mit 110 Volt und 12 Amp. arbeiteten.

Ein Isolatorenmaterial, Ambroin, ein fossiles Wachs mit Asbest und Glimmer versetzt, führt die Soc. franç. de l'Ambroine vor; es wird für Akkumulatorengefässe verwendet.

Von den zahlreichen Ausstellern galvanischer Elemente und Akkumulatoren wären vielleicht hervorzuheben: Guérot-Paris, der eine Ferrochromlösung als elektrolytischen Erreger (liquide excitateur) verwendet; the Chloride Electrical Storage Syndicate, welches die negativen Platten durch elektrolytische Reduktion von Bleichlorid formt, das in die Hartbleigestelle eingetragen wird; die Oltener Tribelhorn-Akkumulatoren, deren schalenförmige Elektroden auf- und ineinander gesetzt, zugleich die Säurebehälter der einzelnen Elemente bilden: eine freilich sehr schwere Konstruktion.

IV. Im Betrieb gezeigte Verfahren. — Von galvanoplastischen Prozessen findet man eine ganze Reihe in verschiedenen Teilen der Ausstellung arbeitend; obenan stehen wohl in ihrer Leistung Christofle & Cie., Paris, deren Tiernachbildungen (z. B. Hähne, Eidechsen) tadellos sind.

Spezielleres Interesse sollte ein Galvanisierprozess von Hoffmann-Luxembourg erwecken, der mit grosser Stromersparnis besonders schöne Niederschläge (auch von Aluminium auf Eisen!) erzeugen wollte, sein Verfahren, an dem äusserlich nichts Besonderes war, aber in geheimnisvolles Dunkel hüllte.

Sehr elegant dagegen arbeitete die „Nickelage au tonneau" der Electrolytic Plating Apparatus Comp. (Grauer & Cie.-Paris), bei welcher ein im Bade rotierender Korb, dessen wagerechte Achse den negativen Pol bildet, die zu vernickelnden Metallteile aufnimmt, so dass dieselben bei der Umdrehung metallisch mit der Axe verbunden werden, sich leicht vernickeln und zugleich abschleifen.

In der Transvaalabteilung stand mit dem ganzen Verarbeitungsverfahren für Golderze der



Siemenssche Cyanid-Prozess in Betrieb; die Concentrates (Pyrite und grober Sand) werden $2^1/_2$ bis 3 Wochen, die Tailings (filtrierbarer Sand) 5 bis 7 Tage mit 0,05 bis 0,1 prozentigen Cyankalilösungen ausgelaugt, die Slimes mit 0,01 prozentiger angerührt und dekantiert. Die Laugen werden in Holzbottichen, welche auf einen halben Meter Länge und Breite fünf Eisenanoden und dazwischen vier Systeme von Bleikathoden (jedes aus drei Reihen schmaler Bleistreifen gebildet) enthalten, mit Strömen von 2 Volt und 0,5 Amp. pro Quadratmeter elektrolysiert, indem sie die Abteilungen in auf- und niedersteigender Bewegung durchlaufen. Die goldhaltigen Bleistreifen werden dann eingeschmolzen und durch Kupellation raffiniert.

Das Goldschmidtsche Schweissverfahren (mittelst des bei Verbrennung von Aluminium mit Eisenoxyd im Tiegel entstehenden flüssigen Korunds) wurde zeitweise von der Soc. d'Electrochimie, Paris, vorgeführt; ebenso war die Fluordarstellung im Moissanschen Kupferapparat und die Erzeugung von Aluminiumcarbid in seinem elektrischen Ofen zu sehen.

Die Carbiddarstellung ward in Bulliers Ofen gezeigt; derselbe ist in Chamotteziegeln etwa 120 cm lang und 120 cm breit auf 60 cm hohem Sockel aufgebaut und wird durch Eisenplatten zusammengehalten. Ueber ihm befindet sich ein Abzug und das Gehänge für die bewegliche, $1^1/_2$ m lange, 25 cm im Querschnitt messende, positive Elektrode; durch eine vorn befindliche Schnauze wird das fertige Carbid (nach der Gelbglut zu schliessen bei einer Temperatur von vielleicht 1200°) in einen vorgeschobenen Wagen abgestochen. Eine Acetylenbeleuchtung wurde an der Brücke Alexandre III. vom Syndikat französischer Carbidfabrikanten (F. Besnard) an beiden Seineufern in einer langen Reihe verschiedener Lampen regelmässig durchgeführt.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft beleuchtete einen kleinen Pavillon durch Gleichstrom mit Nernst-Lampen; sie zeigten ein blendendes, schön gelbes Licht und wurden oben in der Kuppel mit einem später sich ausschaltenden Platinwiderstand, unten durch Anwärmen mit einer Spirituslampe im Beginne zum Leuchten gebracht. Bei 1,6 Watt-Verbrauch pro Kerzenstunde besitzen sie eine Brenndauer von 300 Stunden.

V. Ueberblick über die elektrochemischen Produkte. — a) Metalle. Die Vorführung speziell elektrolytisch raffinierten Kupfers ist nicht so ausgedehnt, wie man es bei seiner Bedeutung und bei den vielfach so grossartigen Ausstellungen, z. B. der Soc. des cuivres de France oder der Soc. franç. des metaux, erwarten könnte. So hat von den elf amerikanischen grossen Kupfergesellschaften, welche die Ausstellung beschickten, nur die Copper Queen Consolidated Mining Comp., Bisbee, Arizona, grössere Mengen Kathodenkupfer (Platten 150:20 cm, 10 mm dick), von dem 1 Tonne aus 15 Tonnen Erz gewonnen wird, ausgestellt. Besonders zu erwähnen sind die Rohre der deutschen und französischen Elmore-Gesellschaft und eine interessante Kollektion verkupferter Kathodencylinder (5 cm Durchmesser) von Sherard-Cowper-Coles, London, die mit einer bis zu 1800 steigenden Tourenzahl die Uebergänge von rauher und dunkler bis zu ganz glatter Oberfläche zeigen.

Elektrolytisches Nickel, eines der interessantesten Ausstellungsobjekte, führt in Kathodenplatten mit granulierter Oberfläche von 80 cm Breite, 120 cm Höhe, 5 bis 10 mm Dicke die Canadian Copper Comp. of Sudbury, Ontario, und Orford Copper Comp., New York, vor; die Anodenplatten sollen schwankende Zusammensetzung haben, der Anodenschrott 98 % *Ni*, 1 % *C*.

Elektrolytisches Zink findet sich bei den Fabriken Waldhof-Mannheim und Waldhof-Perknau angegeben; in grossen Barren und einem Bruchstück, offenbar nachträglich geschmolzen, stellen es aber Brunner, Mond & Comp.-Northwich aus, die nach einem modifizierten Höpfnerschen Verfahren (Umsetzung von Zinksulfat und Chlorcalcium, und Elektrolyse der Chlorzinklösung mit Diaphragmen aus Nitrotuch und mit drehenden Kathodenscheiben) dies Problem gelöst haben.

Aluminium ist am grossartigsten von den beiden französischen Gesellschaften vorgeführt: Cie. des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue, St. Michel, und Cie. électrometallurgique franç., Froges, La Praz, Gardanne, in Ketten, Platten und Stangen. Ebenso

ist es mit mannigfachen Anwendungen von der British Aluminium Comp. und in der deutschen Abteilung (Rheinfelden, Goldschmidt, Heraeus) vorgeführt, in kleinen Stücken von der Pittsburg Reduction Comp. Von den Legierungen scheint Magnalium (*Al* + *Mg*) noch keine so verbreitete Anwendung wie Albradium (eine Wolframlegierung des Albradium Syndicate, London) und Partinium (hauptsächlich Kupferlegierung von Partin) zu finden.

Magnesium ist in der deutschen Abteilung (von der Hemelinger Fabrik) ausgewalzt und in Pulver ausgestellt.

Chrom und Mangan nach dem Goldschmidtschen Verfahren und eine ganze Reihe einschlägiger Legierungen (Wolfram, Molybdan, Titan, Silicium etc.) im elektrischen Ofen erzeugt, finden sich in der französischen (z. B. La Néométallurgie, Rochefort; Cie. g[le] d'Électrochimie, Bozel) und deutschen Ausstellung.

b) Chlorindustrie. — Die Produktion elektrolytischen Chlorkalks, die bis vor einigen Jahren in andauerndem Betriebe allein der Fabrik Griesheim-Elektron gelungen war, hat sich enorm ausgedehnt. Nächst den Elektron-Werken, deren Chlorkalk, Aetzkalilauge, Aetzkali 90 %, Pottasche 97 und 99 %, Aetznatronlauge von 50° B., Aetznatron fest in der deutschen Sammelausstellung stehen, kommen vor allem die Solvay-Werke zu Jemeppe und Osternienburg (sowohl Aetznatron, wie Aetzkali neben dem Chlorkalk), deren Arbeitsraum mit seiner kolossalen Reihe flacher schmiedeeiserner Bäder (nach dem Kellnerschen Quecksilber-Verfahren zu Jemeppe, nach dem Castnerschen zu Osternienburg) in zwei Bildern dargestellt ist. Ebenso haben die Fabriken von Dieuze und von Hautmont, sowie die Soc. industr. des produits chimiques, Paris, und „Volta", Genf, elektrolytischen Chlorkalk vorgeführt, ferner Brunner, Mond & Comp., die ihn aus Chlorzinklösung, und die Aussiger Fabrik, die ihn aus Alkalichlorid herstellen; letztere scheint ein Verfahren mit trennender Flüssigkeitsschicht zwischen den Elektroden ohne besonderes Diaphragma zu benutzen, indem sie den positiven Pol in einer Thonglocke wirken lässt, während die negativen Pole oberhalb der Unterkante der Glocke aussen stehen.

Von Apparaten ist eine vollständige Rhodinsche Zelle, bei der eine in Quecksilber sich drehende Thonglocke die positiven Pole zur Kochsalzelektrolyse trägt, vorhanden, sowie ein kleiner Zersetzungsapparat der Soc. d'Elektrochimie, der aber offenbar nicht viel benutzt ist.

Chlorate von Kalk, Barium, Natrium (in sehr schönen Krystallen) und Kalium haben vorzüglich die drei französischen Fabriken ausgestellt: Cie. des produits chimiques d'Alais et de la Camargue-Péchiney, Soc. d'Electrochimie (Gall & Montlaur) und Corbin & Cie., Chedde; ferner die United Alkali Comp. und die Aussiger Sodafabrik. Auffallend ist die grosse, daneben erfolgende Perchlorat-Fabrikation, die in Chedde z. B. 3000 Tonnen gegenüber 1000 Tonnen Chlorat erreichen soll.

Während elektrochemisch gebleichte Cellulose sich mehrfach (z. B. Waldhof, Corbin-Lansey) findet, scheint nur der Kellnersche Apparat zur Herstellung elektrolytischer Bleichlauge (bestehend aus einem Thongefäss mit Platiniridium-Folgepolen für 120 Volt, unter diesem eine Kühlvorrichtung für die Lauge) von Gebauer-Charlottenburg ausgestellt zu sein.

c) Carborundum, Graphit und Carbid. — Die Acheson Comp. führt in der amerikanischen metallurgischen Abteilung aus Kohle, Salz, Sand, Sägespänen erzeugtes Carborundum (besonders in grossen krystallinischen Stücken) vor; ebenso zeigen es, in seiner Verwertung zu Schleifzwecken hauptsächlich, die europäischen Werke zu Benatek und La Bathie. Am interessantesten aber sind die von Acheson ausgestellten, ziemlich grossen Barren künstlichen Graphits, der sich nach Borchers' und seiner Erklärung aus dem Kohlenstoff des im elektrischen Ofen wieder zerfallenden Carbids bildet und dessen technische Darstellung in den letzten Jahren ausgearbeitet wurde.

Calciumcarbid ist namentlich von etwa einem Dutzend französischer Firmen in den verschiedensten Qualitäten (grain de blé, tête d'épingle, petits pois, noisette, noix, tout venant) ausgestellt. Der Bullier-Ofen arbeitet für 10000 PS zu Nôtre Dame de

Briançon, für 2500 PS zu Castelet, für 3000 PS zu Berga (Spanien), für 4500 PS zu Bellegarde. Der Ofen von Gin & Leleux ist in Meran, Mailand, St. Beron, Iscla del Livi etc. in Betrieb; in ein Steingewölbe, dessen Gasabzug unter die Hüttensohle geht, fährt auf einem Wagen der aus Chamottestein mit Eisenumkleidung gebaute Ofen ein, so dass er leicht auszuwechseln ist; das Carbid wird durch eine Schnauze vorn abgestochen.

Carbidanlagen mit der Leitung ihrer Wasserkräfte im Relief sind ausgestellt von Meran und Alby; von italienischen Fabriken haben z. B. Rom und St. Marcel, aus Schweden Alby, Trollhätan, Pronhallon, von Norwegen Hafslund, Meraker ihre Produkte ausgestellt; ebenso Jajce (Bosnien), Hiamekoski (Finnland), Deutschland in der Gesamtausstellung der chemischen Industrie etc.

Acetylenapparate in zahlloser Menge und Konstruktion finden sich auf der Invalidenesplanade und in Vincennes.

Hubou endlich zeigt sein Acetylenschwarz und seine Apparatur zur Fabrikation, bestehend aus einem eisernen Rohr, in dem das Acetylen bei vier Atmosphären Druck mit elektrischer Zündung zur Explosion gebracht wird und eine völlig fettfreie Kohle liefert.

d) Kleinere Produkte. — Für Ozondarstellung haben Royer & Co. die Ottoschen Apparate in sieben Modellen (eines ohne dielektrische Zwischenplatte) ausgestellt. Der grosse Apparat von Marmier & Abraham zeigt in einer gläsernen Kammer von 2 $^1/_2$ m zu 3 $^1/_2$ m zwischen Glasplatten von 2 m Durchmesser durch Wasser gekühlte Ozonisatoren und dient zur Wassersterilisierung, indem die ozonisierte Luft in einem Turm durch das herabfliessende Wasser bläst (Soc. industr. de l'Ozone).

Phosphor ist in der deutschen Abteilung und von der Soc. d'Electrochimie, im elektrischen Ofen hergestellt, vorgeführt.

Permanganat findet sich bei der Aussiger Fabrik chemischer Produkte, bei der Soc. d'Electrochimie und in der deutschen Sammelausstellung.

Nachdem ich Ihnen, meine Herren, die Verfahren und zuletzt die einzelnen Produkte wenigstens in den allgemein interessanteren Punkten zu skizzieren versucht habe, möchte ich Ihnen noch einen Ueberblick über die Beteiligung der einzelnen Länder an der elektrochemischen Industrie und an der Ausstellung ihrer Produkte geben.

In Frankreich schätzt der offizielle Katalog, dessen Zahlen freilich nicht allzu grosses Vertrauen verdienen dürften, die Chloratfabrikation auf 4000 Tonnen mit 12000 PS; die Natron- und Chlorproduktion soll bereits 5 bis 6000 PS gebrauchen; die Kupferraffination 1500, die Darstellung des Aluminium 5000 und die Calciumcarbidfabrikation 10000 PS, welche bis Ende 1900 auf 50000 kommen würden. Sie werden empfunden haben, dass von dieser Industrie ein ziemlich vollständiges Bild geboten wird.

Die weiteren Länder mit den Hauptwasserkräften Europas sind dagegen (Schweden, Norwegen, Schweiz) nur mit je einem bis drei Werken vertreten, ebenso Italien.

In Deutschland gestattet die Art der Kollektivausstellung nicht, die einzelnen Firmen genau zu identifizieren; immerhin dürfte mit Ausnahme der Kupferraffination unsere Industrie wohl ziemlich umfassend vertreten sein. Während die wenigen Anwendungen des Stromes in der organischen Chemie, die sich wohl auf die Piperidin- und Jodoformdarstellung und die Isoeugenoloxydation mit Ozon in der Vanillinfabrikation beschränken, fehlen, sehen wir Magnesium und Aluminium (letzteres mit verschiedenen neuen Apparaturanwendungen, ferner seinem Verbrauch zur Goldschmidtschen Aluminothermie), dann Chlorkalk nebst Kali und Natron, hauptsächlich nach dem Griesheimer Verfahren, ausserdem in Osternienburg und Dieuze hergestellt. Es folgen Carbid und Chrom von den elektrochemischen Werken in Bitterfeld und von Rheinfelden, Phosphor von Griesheim (und der Frankfurter Gold- und Silberscheide-Anstalt), Permanganat von Griesheim, Schering und Stassfurt. Die Chlorate dagegen treten zurück, wohl weil die billigen Wasserkräfte in Vallorbes, St. Michel, Mansboe uns eine grössere Produktion hierin unmöglich machen. Es fehlt Natrium (Lithium), Brom, das aus den $^1/_2$ prozentigen Ablaugen der Stassfurter Salze ja elektrolytisch gewonnen wird, Gold und die Silberscheide-Prozesse.

In Oesterreich kommt neben Carborundum (Benatek) und Carbidfabriken (Jajce u. a.) bisher



als Produzent wohl nur der österr. Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig mit Chlorkalk, Alkali, Chlorat und Permanganat in Betracht.

England ist, ausser mit Aluminium, sehr unvollständig vertreten; noch mehr sind die Vereinigten Staaten Nordamerikas zurückgeblieben, die die grössten Wasserkräfte besitzen und deren Industrie sich so mächtig entwickelt, dass wir der äusseren Fabrikeinrichtung kaum folgen können. Von den 440000 Tonnen jährlicher Weltproduktion an Kupfer entfallen 300000 bis 350000 Tonnen auf Amerika, das etwa 200000 Tonnen elektrolytisch raffiniert — und nur ein amerikanisches und ein kanadisches Werk haben ansehnliches Elektrolytkupfer ausgestellt! Von Chloridelektrolyse und Carbidfabrikation, die beide in einer Reihe von Werken betrieben werden, ist nichts gezeigt; die Aluminiumindustrie repräsentieren die Pittsburger Werke mit handgrossen Stücken! Nur die Acheson Comp., die im Carborundum bahnbrechend war und im Graphit es zu werden verspricht, ist angemessen vertreten.

Ein genaueres Eindringen aber wäre gerade bei diesem für die elektrochemische Industrie durch seine Mineralschätze und seine Wasserkräfte so bedeutsamen Lande von höchstem Interesse gewesen.

Im ganzen zeigt die Pariser Ausstellung die grosse Ausdehnung des technischen Gebietes, das die Elektrochemie sich bereits erobert hat; das absolut Neue ist nicht stark vertreten. Dagegen technisch neu sind vor allem elektrolytisches Nickel, Zink und Graphit, interessant die im Betrieb gezeigten Verfahren. Die Fülle und Zerstreutheit des Materials lassen mich aber, auch wenn ich wirklich Bedeutendes übersehen habe, auf Ihre Entschuldigung hoffen.

Herr Prof. Lorenz: Ich wollte mir nur die Anfrage erlauben, ob ich nicht vielleicht falsch verstanden habe: Sie haben ein Präparat gesehen, wo Aluminium auf Eisen auf wässerigem Wege niedergeschlagen wurde?

Herr Dr. Quincke: Ja; die Sache ist jedenfalls der Erwähnung wert. Da aber der Erfinder mir die Nummer der Patentanmeldung nicht mitteilen wollte, konnte ich die Sache nicht prüfen. Immerhin wollte ich die Sache, unter aller Reserve natürlich, erwähnen.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Mit Aluminiumdarstellung sollen in Frankreich im ganzen nur 5000 Pferdekräfte beschäftigt sein?

Herr Dr. Quincke: Ja.

Herr Dr. Goldschmidt: Das dürfte wohl erheblich zu niedrig gegriffen sein.

Herr Dr. Quincke: Das ist wohl möglich; aber der offizielle Katalog giebt die Zahl so an. Ich glaube auch, dass diese Zahl auffallend niedrig ist. Ich habe sie mir aber damit erklärt, dass sämtliche Werke auch Carbid liefern.

Präsident: Ich möchte Herrn Dr. Quincke bitten, mir die vollständige Liste der elektrochemisch dargestellten Präparate zukommen zu lassen, um daraus mit Rücksicht auf eine eventuelle Schenkung an das Hofmann-Haus eine Auswahl treffen zu können.

Herr Dr. Erlwein-Berlin: Ich habe die Niederschläge, von denen der Herr Vorredner sprach und die von Herrn Hofmann in Luxemburg erhalten wurden, in meinem Laboratorium untersuchen lassen; allein weder ich, noch meine Assistenten haben Aluminium konstatieren können, sondern es hat sich dieses angebliche Aluminium als ganz gewöhnliches Zink entpuppt. (Grosse Heiterkeit.)

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

GALVANISCHE ELEMENTE.

H. J. Haddan (Engl. Pat. 24308, 1898). **Zink-Kohle-Salmiak-Braunstein-Element** ohne irgend welche erkennbaren Vorteile dieser Neukonstruktion. E.

Ch. E. Burroughs (Engl. Pat. 26476, 1898). **Trockenelement** mit Zink- und Kohleelektroden, Braunstein und Bleisuperoxyd als Depolarisatoren und Salmiak oder Chlorzink als Elektrolyt. Diese Zusammenstellung ist bekanntlich nicht einmal neu. E.

J. Wetter (Engl. Pat. 26351, 1898) beschreibt ein dem vorstehenden fast gleiches **Element.** E.



AKKUMULATOREN.

Ch. Alker und P. Mennessier (D. R.-P. Nr. 103369, 1898). Streifen aus Bleiblech mit halbkugeligen Vertiefungen werden ineinander gefaltet und zu **Masseträgern** vereinigt (siehe Fig. 83). E.

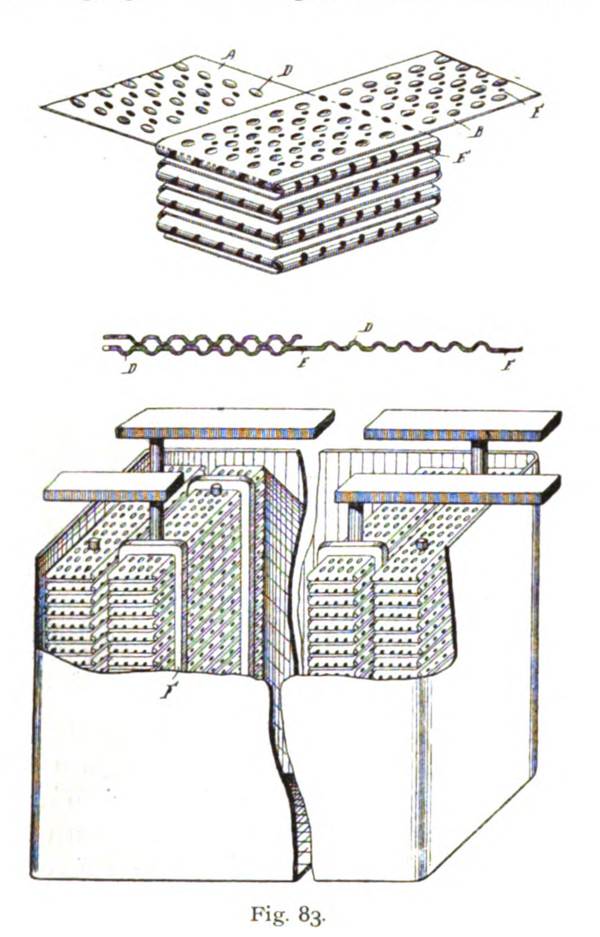


Fig. 83.

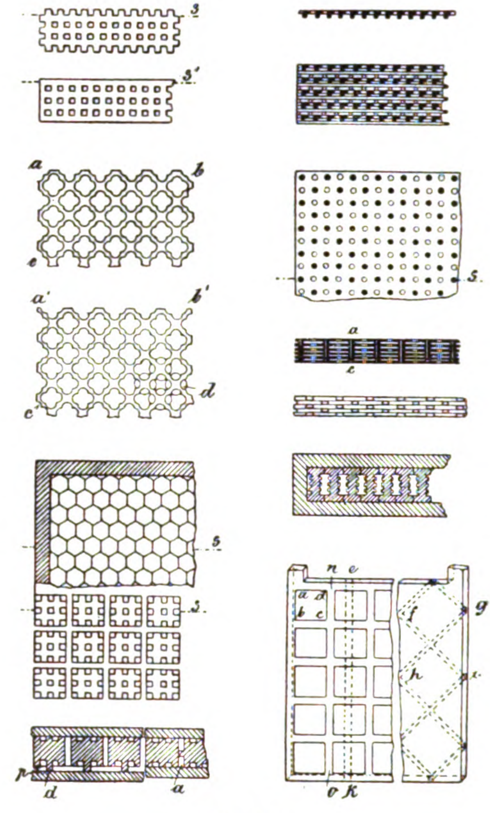


Fig. 84.

K. Krebs (Engl. Pat. 8319). Verschiedene Formen von **Akkumulatorengittern** (Fig. 84). E.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 776. Leleux, Henri, Administrateur Délégné de la Cie. Electrométallurgique des Procédés Gin & Leleux, Paris, 3 Rue Vignon.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 8. November einschliesslich) zu erheben.

Nr. 716. Doeltz, Professor, Clausthal, Bergakademie; durch G. Bodländer.

Adressenänderungen.

Nr. 595. Fraas, jetzt: Nürnberg, Eberhardshofstr. 10.
„ 704. Baumann-Naef, jetzt: Zürich, Palme, Tödistrasse 39.
„ 711. Kieseritzky, jetzt: Betriebsleiter der Watt-Akkumulatorenwerke, Zehdenik.
„ 739. Volney, jetzt: New York, 173 West 81th Str.
„ 744. Backeland, jetzt: Rock Manor, Brookside Park Yonkers on Hudson near New York.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 18. 1. November 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROCHEMIE UND IHRE WEITERE INTERESSENSPHÄRE AUF DER PARISER WELTAUSSTELLUNG 1900.

Von Prof. Dr. *W. Borchers.*

(Fortsetzung und Schluss.)

In einer kurzen Denkschrift, welche in der belgischen metallurgischen Abteilung ausgelegt war, hebt Petersson die Vorzüge seines Verfahrens zur Verarbeitung Arsen und Antimon führender Golderze, bezw. Edelmetall haltender Antimon- und Nickelerze hervor, ohne sich jedoch auf das Wesen des Verfahrens selbst einzulassen.

Silber.

Die Metallurgie des Silbers war, abgesehen von den unter den Mineralien bereits besprochenen Ausstellungen, nur wenig als solche vertreten. Die ausstellenden Kupfer- und Bleihütten haben das Silber wie das Gold naturgemäss nur als, wenn auch wertvolles, Nebenprodukt bei der Raffination ihrer Hauptmetalle berücksichtigt.

Von grossem Interesse war neben dem in der österreichischen Abteilung ausgestellten sehr schön ausgeführten Modelle des in Pribram verwendeten Cermakschen Pattinson-Apparates die in dem österreichischen Spezial-Kataloge enthaltene Mitteilung, dass man sich in Pribram schon vor, spätestens aber gleichzeitig mit und unabhängig von Rozan des Wasserdampfes zum Rühren des zu entsilbernden Werkbleies bediente. Das Pribramer Verfahren ist daher fast identisch mit dem Rozan-Prozess und wird auch mit demselben Namen bezeichnet. Dieser Prozess wurde in Pribram durch J. Cermak eingeführt, nach dessen Entwurfe auch der erste „Pattinson-Apparat" dortselbst erbaut wurde. Cermak hat durch eigene Versuche die guten Eigenschaften des Wasserdampfes beim Pattinsonieren kennen gelernt, und es ist erwiesen, dass sein Apparat in Pribram ganz unabhängig von jenem zu St. Louis-lès-Marseille entstanden ist. Zur Bestätigung dieser Behauptung kann auch der Umstand dienen, dass Rozan selbst gelegentlich eines Besuches der Pribramer Hütte den von Cermak aufgestellten Apparat bereits im Betrieb gefunden hat, und dies dürfte auch die Ursache gewesen sein, warum Rozan für seinen Apparat und seinen Prozess in Oesterreich kein Privilegium nahm.

Die Einrichtung des Pribramer Pattinson-Apparates und seines Betriebes ist in der Monographie der Pribramer Hütte von A. Zdrahal im Berg- und Hüttenmännischen Jahrbuch, Band 35, pag. 1 bis 86, enthalten.

Kupfer.

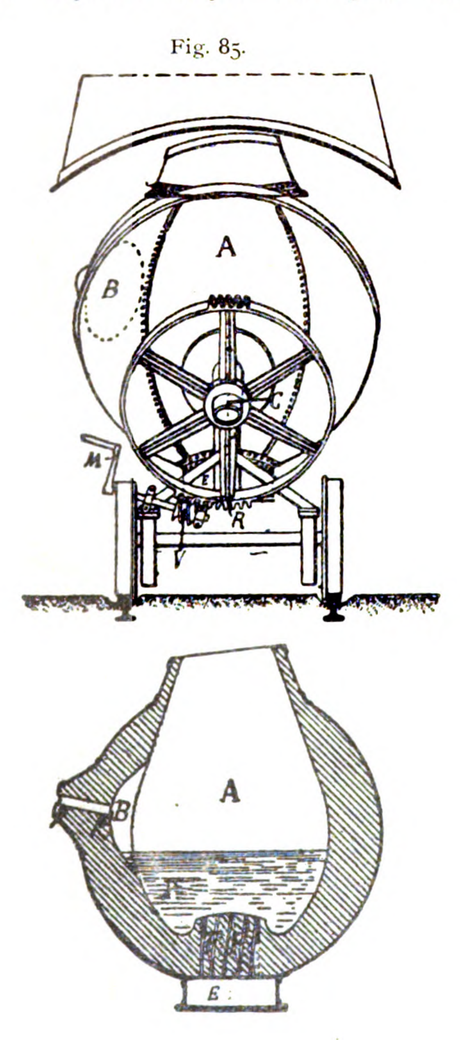
Die elektrochemischen Methoden der Kupfergewinnung direkt aus Erzen haben in der Praxis immer noch nicht Fuss fassen können; sie haben auch auf der Ausstellung keine Vertreter gefunden; die elektrolytische Kupferraffination dagegen, besonders in Verbindung mit der direkten Herstellung von Kupfer-Gebrauchsgegenständen, zeigte sich in vorzüglichen Fabrikaten.

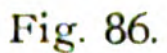
An erster Stelle sei hier die Ausstellung der Compagnie Française des Métaux, 10 Rue Volney, Paris, in den Abteilungen Elektrochemie und Metallurgie erwähnt. Die Gesellschaft wurde im Jahre 1892 ins Leben gerufen, zu welcher Zeit die Werke der damaligen Société Industrielle et Commerciale des Métaux, welche ihrerseits wieder durch Vereinigung der Werke von J. J. Laveissière et Fils und Secrétan entstanden war, von ihr aufgekauft wurden. Sie besitzt nun Werke zu Saint Denis, Sérifontaine, Deville-les-Rouen, Givet und Castelsacrasin, welche insgesamt eine Fläche von etwa 70 ha umfassen. Die Gesamtzahl ihrer Angestellten beläuft sich auf rund 3500. An motorischen Kräften verfügt sie über 5000 Dampf- und 700 Wasser-PS. Ausser der ursprünglichen Versuchsanlage arbeiten noch zwei ihrer Werke auf Elektrolytkupfer mit einer Jahresproduktion von etwa 2500 Tonnen; eine weitere Anlage ist mit galvanotechnischen Arbeiten beschäftigt. Die ausgestellten Kathodenplatten besassen einen Reinheitsgrad von 99,99 %. Die tadellos ver-

kupferten und auch mit anderen Metallüberzügen versehenen (vergl. Galvanotechnik) Stahlrohre verdienen die grösste Beachtung.

Die Société Française d'Electro-Metallurgie, 11 Place de la Madelaine, Paris, hatte elektrolytisch hergestellte Kupferrohre und andere Kupferhohlkörper von ganz hervor-

Fig. 85.




Fig. 86.

ragender Qualität ausgestellt. Man arbeitet nach dem Verfahren von Elmore und Secrétan (vergl. unten Elmores Metall-Aktiengesellschaft, Schladern).

Die Ausstellung der Société des Cuivres de France (5 Rue Cambon, Paris) fiel besonders durch den in voller Grösse aufgestellten David-Konverter und die Abbildungen seiner Betriebsphasen auf. Die Gesellschaft besitzt eine Konzentrations-Schmelzhütte, ein Raffinations-Schmelzwerk, eine elektrolytische Raffinations-Anlage, eine Vitriolfabrik und eine elektrolytische Edelmetall-Scheideanstalt. Die charakteristischste Eigentümlichkeit des Gesamtbetriebes scheint jedoch in der Konstruktion und Arbeit des oben genannten Konverters zu liegen, worüber die Gesellschaft folgende Mit-

Fig. 87.

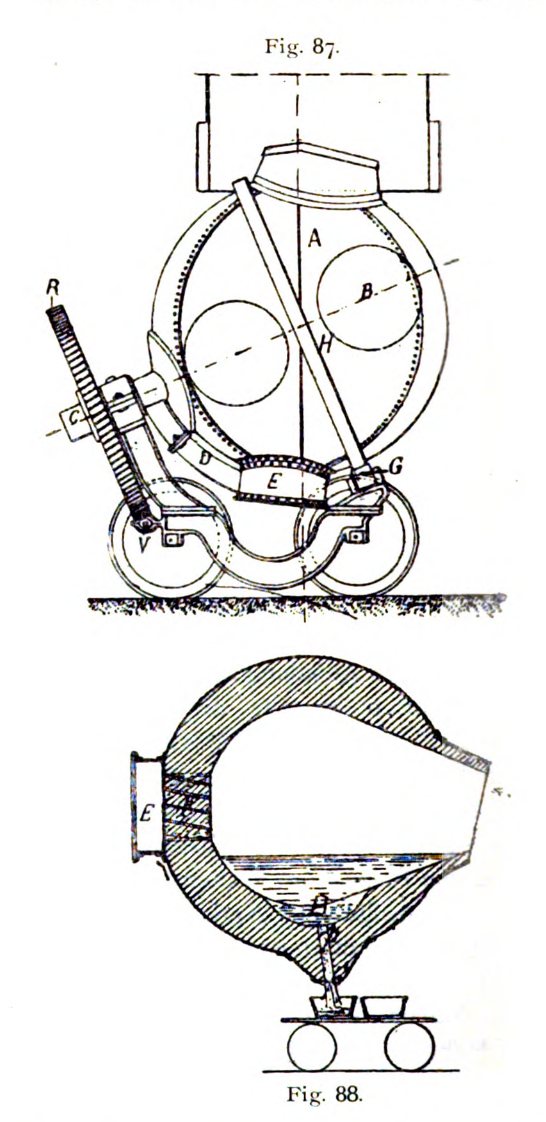


Fig. 88.

teilungen macht: Der Konverter (Fig. 85 bis 89) hat eine kuglige Gestalt erhalten, um eine gute Verteilung des Windes und eine gleichmässige Abnutzung der Auskleidung zu sichern, aus welch letzterer die zum Verschlacken des Eisens erforderliche Kieselsäure genommen wird. Die Winddüsen *F* liegen so im Boden des Konverters, dass der Wind die Schmelze in drehende Bewegung versetzt; letzterer wird unter Vermittlung des Windkastens *E* und des Rohres *D* durch

einen Hohlzapfen *C* zugeführt, an welchem der ganze Konverter *A* hängt. Von der Kurbel *M* aus kann der Apparat durch das Schneckengetriebe *V*, *R* gedreht werden, wobei er sich mittels der Schiene *H* auf Laufrollen *G* stützt. Ganz abweichend von andern Konvertern ist die Tasche *B*, auf deren Zweck ich noch zurückkommen werde. Zur Beschickung bringt man den Konverter in die Stellung 1 (Fig. 89), in welcher er von einem Schmelzofen oder dessen Vorherde den etwa 25 bis 30 % *Cu* haltenden geschmolzenen Stein erhält. Der Konverter wird nun in die Stellung 2 gebracht. Vom Beginn der Drehung ab wird natürlich Wind gegeben, bis nach 15 bis 25 Minuten die anfangs dicken Dämpfe sich geklärt haben und die Flamme eine bläuliche Farbe angenommen hat. In diesem Augenblicke ist alles Eisen zu Silikat verschlackt, welches nun durch Drehen des Konverters in die Stellung 3 abgegossen wird. Zeitverbrauch zum Abgiessen der Schlacke fünf Minuten. Während des weiteren, zunächst fünf bis zehn Minuten anhaltenden Blasens in Stellung 4 scheiden mit einem Teile des Kupfers zunächst die Edelmetalle, ferner Nickel, Zinn, auch Antimon und Arsen aus. Dieses sogen. „Bodenkupfer" nun sticht man aus dem Sumpfe *B* ab, nachdem der Konverter zwei bis drei Minuten in Stellung 5 gestanden hat. Während des letzten Verblasens endlich erhält man dann ein Metall mit 98 bis 99,5 % *Cu*; es dauert 15 bis 25 Minuten und lässt das Ende der Reaktionen erkennen, wenn die Flamme eine dunkelrote Farbe annimmt und kleine Kupferkügelchen emporspritzen. Durch Kippen des Konverters in die Stellung 7 wird das erblasene Kupfer in Barrenformen gegossen.

Ueber das Verfahren von Cowper-Coles, zum Zwecke der Kupferraffination oder der Herstellung von Kupferrohren, Kupferblechen, Draht und dergl., nach welchem die Kathoden des Elektrolysierbades in so lebhafter Bewegung erhalten werden, dass durch die Reibung zwischen dem Elektrolyten und der Kathode dieselbe Wirkung erzielt wird, wie bei dem Elmore-Verfahren durch langsame Drehung unter gleichzeitiger Reibung mit Achatsteinen, sind ausführliche Berichte in mehreren Fachzeitschriften, unter anderen auch in der Zeitschrift für Elektrochemie, erschienen (Zeitschr. f. Elektrochemie 1900, 7, 33).

Die einzige ungarische elektrolytische Kupferraffinerie zu Besztercezbánya verarbeitet alles für die Elektrolyse geeignete Kupfer des ganzen Landes, giebt aber die edelmetallhaltigen Schlämme an die königliche Hütte zu Selmeczbánya ab. Die Gesamtproduktion Ungarns an

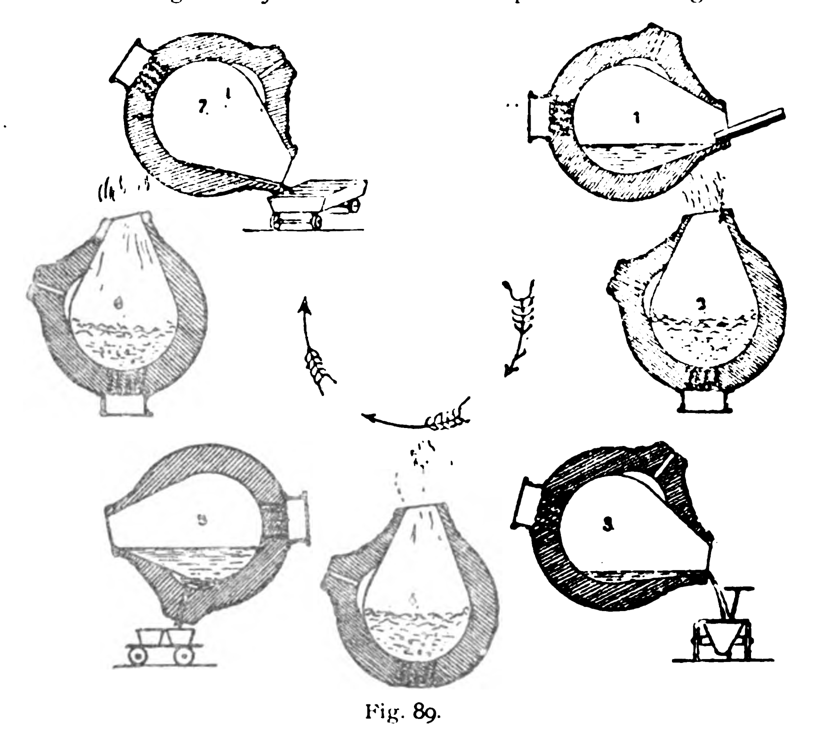


Fig. 89.

Elektrolytkupfer beläuft sich auf 106700 kg jährlich.

Von deutschen Kupferproduzenten war die Duisburger Kupferhütte (A.-G. zu Duisburg) mit Kupfer aus Kiesabbränden in der Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie vertreten. Dieses Werk arbeitet nicht elektrochemisch. Die Kiesabbrände werden chlorierend geröstet und ausgelaugt. Aus den so erhaltenen Lösungen werden Wismut, Silber, Gold und Blei vor dem Kupfer durch partielle Fällung erhalten, während die Hauptmenge Kupfer nach der Fällung mit Eisenabfällen raffinierend verschmolzen wird. Zur Verarbeitung der vorwiegend aus Eisenoxyd bestehenden Rück-

stände betreibt die Kupferhütte eigene Eisenhochöfen.

Die deutsche Elmore's Metall-Aktien-Gesellschaft zu Schladern an der Sieg hatte in der metallurgischen Abteilung eine beachtenswerte Sammlung ihrer bekannten Fabrikate ausgestellt. Nach der Arbeitsweise dieser Firma werden auf elektrolytischem Wege dichte Kupfergegenstände dadurch an der Kathode erhalten, dass dieselbe unter fortwährender Bearbeitung mit Achatsteinen in Drehung erhalten werden. Wenn auf diese Weise auch zunächst nur Hohlkörper zu gewinnen sind, so lassen sich doch durch spiralförmiges Aufschneiden solcher Cylinder und Rundwalzen der Streifen auch Drähte von bisher unerreichten Längen herstellen. Die Ausstellungsobjekte bestanden in: Dampf- und Wasserleitungsröhren verschiedener Abmessungen, Cylindern bis 2 m Durchmesser für Papier- und Textilmaschinen, Kondensatormänteln für Kriegsschiffe, Windkesseln, Gefässen, Wellröhren und sonstigen Façonstücken, Röhren für Tiefbohrungen mit Muffenverschraubung, verkupferten Eisenröhren, Gusswalzen und Presskolben, sowie Qualitätsproben.

Ein Verfahren der Firma Siemens & Halske, A.-G., Berlin, nach welchem man durch Umsetzung eines Gemisches von Kupferoxyd, Kupferchlorid und Calciumcarbid Kupfer herstellen will, dürfte für die Kupfergewinnung weniger Bedeutung haben, als für die Reindarstellung anderer Metalle und Legierungen auf analogem Wege. Wissenschaftlich interessant und leicht auszuführen ist das Verfahren ohne Zweifel, da man das Gemisch nur anzuzünden braucht, um die Reaktion einzuleiten, welche sich dann lebhaft ohne weitere äussere Wärmezufuhr fortsetzt. Gegenüber dem Goldschmidtschen Verfahren hat dieses den Vorzug der Verwendbarkeit eines billigeren Reduktionsmittels, aber den Nachteil, dass bei der Reaktion eine lebhafte Gasentwicklung erfolgt. — Ausser auf diesem Wege erhaltenen Kupfers waren Legierungen des Kupfers mit Nickel, Aluminium, Zinn, Zink, Mangan, Calcium, sowie Kupfersiliciumbronze ausgestellt.

Die Vereinigten Staaten waren zwar mit einem stattlichen Kupfergewichte, aber mit nur einer Firma, der Copper Queen Cons. Mining Co., Bisbee, Arizona, vertreten. Ueber die Gesamt-Kupferproduktion der Staaten haben wir schon eingangs (S. 98) berichtet.

Zink.

Frankreich hat eine nicht unbedeutende Zinkindustrie; es liefert annähernd 10% der Gesamt-Zinkmenge der Erde, welch letztere etwa 440000 Tonnen erreicht hat. Deutschland, Belgien und die Vereinigten Staaten von Nordamerika sind die grösseren Produzenten (vergl. Tabellen S. 95 und 98). Auf der Ausstellung waren jedoch Deutschland und die Vereinigten Staaten mit Zink fast gar nicht vertreten.

Versuche in grösserem Maassstabe zur Zinkgewinnung auf elektrochemischem Wege sind bekanntlich zuerst in Deutschland gemacht worden; die Versuchsanlagen zu Duisburg und Fürfurt haben jedoch ihren Betrieb wieder eingestellt, ohne dass über die thatsächlichen Gründe zu diesem Schritte von der einen oder andern Seite etwas öffentlich bekannt gegeben wäre.

Die bekannte englische Firma Brunner, Mond & Co. zu Winnington, Northwich, Cheshire, hat Zink ausgestellt, welches nach Angabe von C. Höpfner nach dessen Verfahren erhalten sein soll. Berichterstatter muss gestehen, dass ihm ein Höpfnersches Verfahren der Zinkgewinnung nicht bekannt ist, denn die in zahlreichen Patentschriften dieses Namens angegebenen Reaktionen und Hilfsmittel sind nicht erst durch Höpfner erfunden worden.

Das teilweise elektrolytische Verfahren der Verarbeitung komplexer Zink-Blei-Erze von Cowper-Coles, über welches auf der Ausstellung eine Denkschrift (Separatabdruck eines im November 1899 von der Royal United Service Institution abgehaltenen Vortrages) ausgegeben wurde, hat, wie ich schon gelegentlich eines Referates über diesen Prozess in der Zeitschrift für Elektrochemie ausführte, keine praktische Bedeutung.

Die Firma Siemens & Halske, A.-G., Berlin, hatte Zink ausgestellt, welches aus einem elektrisch erhitzten Erz-Kohlegemische in dem bekannten Siemens & Halskeschen Ofen erhalten war.

Antimon.

Dieses Metall war in der französischen Abteilung für Metallurgie sehr stark vertreten,



betrug doch der Anteil Frankreichs an der Antimonproduktion nach den letzten statistischen Feststellungen (1897) 1033 Tonnen jährlich (einschliesslich Antimonoxyd). Frankreich ist ja durch seine eigenen Antimonerz-Lagerstätten von jeher einer der hervorragendsten Antimonproduzenten gewesen; es haben sich hier die zur Gewinnung des Metalles sowohl wie des Oxydes erforderlichen Röst- und Schmelzprozesse schon frühzeitig zu hoher Vollkommenheit entwickelt. Bei der Reichhaltigkeit der meisten Erze und bei der Grösse des Absatzgebietes für Antimonprodukte, welche sich noch aus ärmeren Erzen erhalten lassen, ist für die Entwicklung der elektrolytischen Antimonerz-Verarbeitung hier kein günstiger Boden gewesen.

Für die elektrolytische Antimongewinnung wird gegenwärtig eine in grossem Maassstabe eingerichtete Versuchsanlage zu Banya in Ungarn betrieben. Im ganzen liefert Ungarn 821 520 kg metallisches Antimon jährlich.

Zinn.

Die elektrochemische Zinngewinnung ist bisher auf die Nutzbarmachung von Abfällen (Weissblechabfälle und Schlacken) beschränkt geblieben. Trotz zahlreicher von Chemikern aller Länder angestellter Versuche sind, wie wir zu unserer Freude feststellen, die ersten Erfolge in der praktischen Durchführung dieses Problemes in Deutschland erzielt worden. Die Firma Th. Goldschmidt-Essen hatte, wie wir aus ihrer Jubiläumsdenkschrift vom Jahre 1897 entnehmen, noch als sie ihre Fabrik in Berlin betrieb, unter Leitung des damaligen Teilhabers, Dr. O. Kersten, Versuche in dieser Richtung vorgenommen und hat das Verfahren bis jetzt so weit ausgebildet, dass sie heute auf diesem Gebiete unbestritten den ersten Rang einnimmt; auch darf ihr ohne Frage gern zugestanden werden, dass sie eine bis dahin unbekannte Industrie nicht nur ins Leben gerufen, sondern zu hoher Blüte entwickelt hat. Ihre Erzeugnisse waren in der Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie ausgestellt, so dass sie bei der Prämiierung durch die Jury der Klasse Elektrochemie, wie viele andere in anderen Klassen untergebrachte elektrochemische Ausstellungen, leider nicht berücksichtigt werden konnten.

Vanadium.

Die von Cowper-Coles ausgestellten Vanadiumniederschläge sind, wie aus früheren Veröffentlichungen bekannt ist, durch Elektrolyse einer wässerigen Vanadium-Natrium-Chloridlösung erhalten. Vanadium lässt sich, wie ich durch vor mehr als 12 Jahren ausgeführte Versuche festgestellt habe, aus seinem Oxyde auch sehr leicht im elektrischen Ofen durch Reduktion mit Kohle erhalten.

Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran.

Die Metalle der Chromgruppe, als elektrische Schmelzprodukte, waren in den schon mehrfach erwähnten interessanten Ausstellungen Moissans in sehr schönen Exemplaren zu sehen; aber auch die elektrochemische Industrie war mit diesen Metallen und zahlreichen ihrer Legierungen gut vertreten. Die Gesellschaft La Néo-Metallurgie, 10 Rue de Louvois, Paris, hatte Chrom, Wolfram, Molybdän, nach den Vorschriften Moissans erhalten, in grossen geschmolzenen Stücken aufgestellt. Die grösste technische Verwendung scheinen jedoch nach Angabe des Vertreters der Gesellschaft die Eisenlegierungen des Chroms und Wolframs gefunden zu haben; von diesem hat die Gesellschaft schon beträchtliche Mengen verkauft; auch Molybdän-Nickel-Legierungen finden schon einigen Absatz. Ausser diesen Legierungen waren auch solche mit Kupfer, Aluminium und Mangan, sowie Silicide, Titanide, auch reines Titan von derselben Gesellschaft ausgestellt.

Auch die Firma Siemens & Halske-Berlin hatte elektrisch erschmolzenes Ferrochrom und Ferrowolfram ausgestellt.

In der Produktion der Metalle dieser Gruppe, besonders des Wolframs und Mangans, auch reinen Nickels, wurden die übrigen Aussteller durch die Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Essen an der Ruhr, in den Schatten gestellt. Die gewaltigen, in solcher Grösse vorher wohl noch nie gesehenen Blöcke geschmolzenen reinen Chroms und Mangans, sowie das elegante Verfahren Goldschmidts zur Herstellung dieser Metalle, welches mehrfach in dem Annex für Elektrochemie durch Vertreter der Société d'Electrochimie, Licenznehmer des Goldschmidt-Verfahrens für Frankreich, vorgeführt wurde, erregten berechtigtes Auf-

sehen nicht nur bei Fachleuten, sondern auch bei Laien. Das Verfahren selbst ist nach den Vorführungen Goldschmidts vor der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft und anderen Vereinen aus Fachzeitschriften wohl allgemein bekannt (vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, **4**, 494).

Nickel.

Gelegentlich der Besprechung der neukaledonischen Mineralausstellung (vergl. S. 39 und 45) sind die dortige Nickelindustrie und ihre Beziehungen zu den französischen und anderen europäischen Nickelwerken schon eingehend beleuchtet worden; auch der amerikanischen, besonders der canadischen, sich mehr und mehr entwickelnden Nickelindustrie ist bereits gedacht worden. Die Canada-Copper-Company zu Sudbury, Ontario, Canada, sowie die Orford-Copper-Company zu New York haben, wie schon eingangs erwähnt wurde, durch die Ausstellung ihrer Erze und Hüttenprodukte ein sehr übersichtliches Bild über ihre Arbeitsmethoden gegeben. Beschrieben wurden die letzteren bereits in der Zeitschrift f. Elektrochemie 1897, **3**, 521, weshalb ein nochmaliges Eingehen darauf überflüssig erscheint.

Legierungen von Nickel mit den Metallen der Chromgruppe wurden vorstehend schon erwähnt.

Die von der Firma Siemens & Halske, A.-G., Berlin, ausgestellten Proben von Nickel und Ferronickel waren durch Reduktion von Oxyd-Chloridgemischen mit Calciumcarbid erhalten (vergl. Artikel Kupfer, S. 232).

Galvanotechnik.

In der Firma Christofle & Cie. haben sich Wissenschaft, Kunst und langjährige Erfahrung vereinigt, das Vollkommenste zu schaffen, was die Galvanoplastik bisher geleistet hat. Die direkt von dem Tiere oder der Pflanze als Modell abgeformten und in diesen Formen galvanisch niedergeschlagenen Reproduktionen der Originale waren in der Genauigkeit ihrer Wiedergabe der kleinsten Einzelheiten, sowie in dem Tone des gefällten Metalles Kunstwerke ersten Ranges. Leider wurde gerade die Art und Weise des ersten Abformens der Gegenstände nach dem Körper des Objektes geheim gehalten. Die Farbentöne selbst waren wohl nicht ausschliesslich auf galvanoplastischem Wege, sondern zum Teil durch chemische Einflüsse erhalten; auch mit Anlauffarben durch stellenweises Erhitzen der Gegenstände wird man es in einigen Fällen zu thun gehabt haben.

Nächst dieser altbekannten Firma dürfte der hervorragenden Reproduktionsleistungen wegen noch die Firma Felix Foras, Successeur de Lionnet, 5 Rue Debelleyme, Paris, zu erwähnen sein. Wenn auch die von dieser Firma ausgestellten galvanoplastischen Objekte weniger durch ihre Farbentöne auffielen, so standen sie in der Wiedergabe der Formen des Originales denjenigen Christofles, soweit Vergleiche an ähnlichen Objekten möglich waren, nicht nach.

Cowper-Coles' Verfahren der Herstellung von Reflektoren für elektrische Scheinwerfer ist, wie aus den Patentschriften und deren Referaten hervorgeht, ein vorwiegend elektrolytisches, bei welchem auch eine neue Fällungsmethode für Palladium als Spiegelüberzug, ebenfalls von Cowper-Coles, in Anwendung gekommen ist. Die Arbeitsweise selbst und die dazu gehörigen Apparate sind nach der deutschen Patentschrift (D. R.-P. Nr. 89249) in der Zeitschrift für Elektrochemie 1897, **3**, 297, ausführlich wiedergegeben. Nach den auf der Ausstellung vom Erfinder selbst gemachten Angaben werden in England von der Firma Chance Bros die für das Kriegs- und das Marineamt bestimmten Reflektoren nach diesem Verfahren hergestellt, und ist letzteres auch von der Firma Sautter, Harle & Cie., Paris, für Frankreich angekauft.

Elektrolytisch verzinkte Gegenstände waren zwar von vielen Seiten ausgestellt, doch genügt es, auf die verzinkten Stahlrohre der Compagnie Française des Métaux, ferner auf die nach dem bekannten Cowper-Coles-Verfahren verzinkten Gegenstände und die von der Firma Siemens & Halske, A.-G., verzinkten Eisenrohre hinzuweisen. Die Bedingungen für eine gute Verzinkung durch Elektrolyse sind heute so allgemein bekannt, dass die Aussteller in dieser Beziehung nichts wesentlich Neues bringen konnten.

In vorzüglicher Weise waren direkt verkupferte Eisenbleche und andere Gegenstände von der Firma Martinet, Desolle & Cie.,



19 Rue Fromont, Levallois-Perret bei Paris, ausgestellt. Das Verkupferungsverfahren ist durch das französische Patent Nr. 283844 vom 15. März 1899 geschützt.

Die Société Française de Métallurgie hydroelectrique hatte mit sehr wohlgelungenen Metallüberzügen verschiedener Art bedeckte Gegenstände vorgeführt. Dieselben waren nach einem der Verfahren von Marino erhalten, in welchem neutrale und alkalische Elektrolyte vorgeschrieben sind.

M. B. Hoffmann, welcher in der belgischen Abteilung vorzügliche Metallüberzüge herstellte und an fertigen Gegenständen zeigte, arbeitete mit Glycerin als Lösungsmittel für den Elektrolyten. Ausser metallischen Ueberzügen stellte er auch solche aus festhaftendem Aluminiumoxyd her. Bezüglich des Lösungsmittels stimmt sein Verfahren mit demjenigen von Marino überein.

Rieders Verfahren der Elektrogravüre wurde von der gleichnamigen Leipziger Gesellschaft täglich vorgeführt. Es findet sich in den Bänden 5 und 6 (1898/99) der Zeitschrift für Elektrochemie eingehend beschrieben.

Anorganische Verbindungen.

Carbide und Silicide.

Carborundum war von drei Seiten ausgestellt, von dem Begründer der Carborundumindustrie, Acheson, bezw. seiner amerikanischen Gesellschaft, der Carborundum-Company zu Niagara-Falls, von den Carborundumwerken zu Benatek (Wien I, Riemergasse 10) und der Compagnie Internationale de Carborundum zu La Bathie (Savoie), letztere beiden Gesellschaften vertreten durch Alf. Diener & Co. (Zürich, Mythenstrasse 29). Seit Inbetriebsetzung der amerikanischen Fabrik zu Niagara-Falls im Jahre 1895 ist durch Zeitschriftberichte das ganze Wesen der Arbeitsweise und die Einrichtung der Oefen allgemein bekannt geworden, und sind, wie sich dies bei der Fabrikation neuer kommerziell monopolisierter Produkte meist wiederholt, in der Art und Weise der Herstellung weniger Anstrengungen nötig als in der Eroberung eines Absatzgebietes. Dem Carborundum war von vornherein das Verwendungsgebiet des Schmirgels, und zwar besonders an den Stellen angewiesen, wo die Härte des letzteren nicht mehr ausreichte oder nicht voll befriedigte. Naturgemäss hat man daher den Schmirgelfabrikaten ähnliche Produkte und Geräte hergestellt, welche hauptsächlich in Pulver verschiedener Körnungen, Carborundum-Scheiben, -Feilen, -Band und -Leinen bestehen. Ueber Fabrikation und Produkte giebt ein vorzüglich illustrierter Katalog der amerikanischen Carborundum-Company besten Aufschluss.

Calciumcarbid. Von ganz besonderem geschichtlichen Interesse war begreiflicherweise die Ausstellung der unter Leitung Bulliers stehenden Société des Carbures Métalliques, Paris, 50 Boulevard Haussmann. Sie führte einen durch seine Einfachheit und ruhiges Arbeiten auffallenden kleinen Ofen von 140 PS, aus welchem das Carbid abgestochen wurde, in Betrieb vor. Der Ofen bestand aus einem eisernen, unten mit Kohleziegeln ausgefütterten Kasten, an welchen die Kabel der einen Leitung durch Klemmschrauben befestigt waren, während die Kabel der entgegengesetzten Leitung an dem über dem Tiegel hängenden Kohlehalter ebenfalls durch Klemmschrauben befestigt waren. An einer anderen Seite befand sich der Abstich, durch welchen das Carbid nach Durchstossen der Oeffnung in mit Kohle ausgefütterte Blechkästen von Zeit zu Zeit abfloss.

Ausserdem stellte die Gesellschaft Carbide der übrigen Alkalimetalle, Ferrosilicium und Kupfer, aus. Ferrosilicium wird als Nebenprodukt aus eisen- und siliciumhaltigen Rohstoffen oder absichtlich zum Zwecke der Reindarstellung des Carbides aus solchen unreinen Stoffen nach dem unten beschriebenen Verfahren der Compagnie Générale d'Electro-Chimie. Einige Kupferproben waren durch direkte Behandlung sulfidischer Kupfererze mit Calciumcarbid nach einem noch nicht näher bekannt gegebenen Verfahren erhalten. In ihrer Fabrikation beschränkt sich die Gesellschaft vorläufig auf Calciumcarbid, von welchem Produkte sie täglich etwa 22000 bis 25000 kg in ihrem Werke zu Nôtre Dame de Briançon (Savoien) darstellt.

Die Werke zu Nôtre Dame de Briançon erhalten ihre Kraft von den Fällen zweier Gebirgsströme, dem Eau Rousse und dem



Merderel. — Die Kraftstation des Eau Rousse nutzt einen Fall von 229 m Höhe auf 3500 PS aus. Die Druckleitung schliesst sich unmittelbar an die in dem Flussbett errichtete Sperre und Wasserspeisekammer an; sie setzt sich aus Stahlrohrstössen von 6,50 m Länge, 4 bis 13 mm Blechstärke und 0,80 m Durchmesser zu einer Gesamtlänge von 1320 m zusammen. 5 Turbinen zu je 700 PS und zwei zu je 25 PS, letztere für die Erregerdynamos, sind von der Firma Duvillard & Co. in Lausanne geliefert. Die Parallelrohren von je 700 m Länge, 0,700 m Durchmesser und 6 bis 20 mm Wandstärke, ausgeführt von der Firma Bonnet Spazin & Cie., Lyon. Vorläufig sind drei grosse und zwei kleine von der Firma Picard & Pictet in Genf gelieferte Turbinen aufgestellt, doch wird die Installation von weiteren drei grossen und einer kleinen Turbine vorgesehen. Die elektrische Einrichtung ist von der Firma Brown Boveri & Cie. in Baden (Schweiz) geliefert. Der von drei Drehstrommaschinen mit einer Spannung von

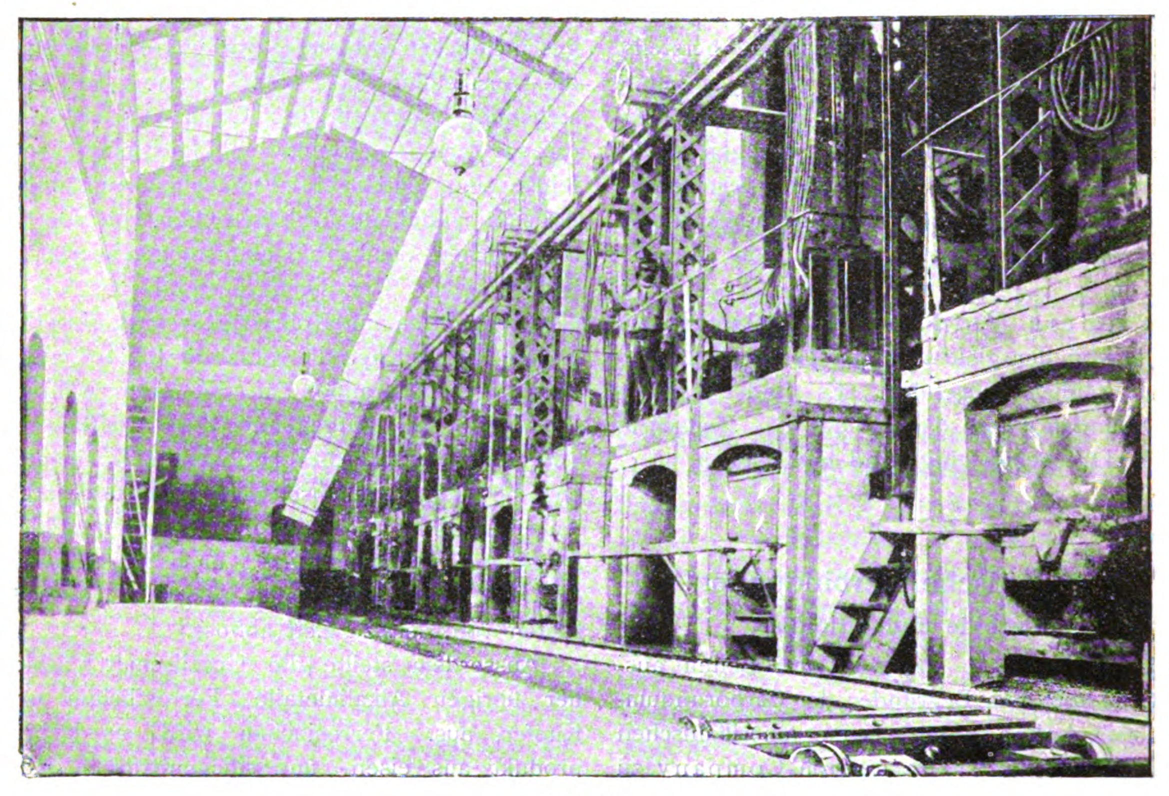


Fig. 90.

elektrische Einrichtung ist von den Creusot-Werken ausgeführt; sie umfasst fünf Wechselstromdynamos von je 700 PS und zwei Erregerdynamos von je 25 PS. Erstere liefern 3000 bis 3200 Ampère bei 40 Volt. — Das dem Merderel durch Flusswehr, Wasserfang und Kanal entnommene Wasser wird einer an der Radja belegenen Kraftstation unter einem Gefälle von 362 m Höhe zugeführt, nachdem es einen 3,6 km langen Tunnel, ein Entsandungsbassin und eine weitere Cementleitung von 1,70 m Durchmesser und 1000 m Länge bis zu dem Wasserturme passiert hat, von dem aus es in die Druckleitung fällt. — Diese besteht aus zwei 15000 Volt gelieferte Strom wird nach der etwa 12 km entfernten Anlage zu Nôtre Dame de Briançon übergeführt, wo er auf die Gebrauchsspannung transformiert wird. — Der Fall des Eau Rousse liefert 3500, der des Merderel 7000 PS. Ausserdem stehen aber der Gesellschaft noch zwei Wasserkräfte in nächster Nähe der Anlage zur Verfügung, welche noch 3500 PS liefern können.

An andere Gesellschaften hat die Société des Carbures Métalliques nicht unbedeutende Licenzen auf das Bullier-Patent abgegeben, z. B. an ein Werk zu Castellet, Ariege, Frankreich, mit 2500 PS, an ein anderes französisches Werk zu

Bellegarde, Ain, mit 4500 PS, an die Société Espagnole des Carbures Métalliques zu Berga und an italienische und schwedische

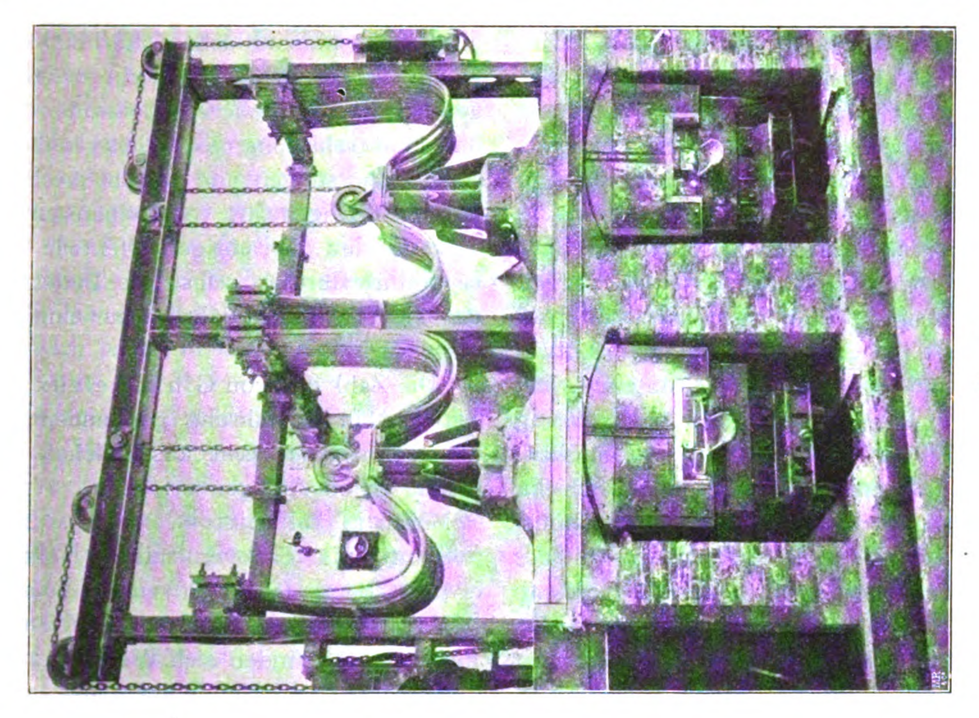


Fig. 92.

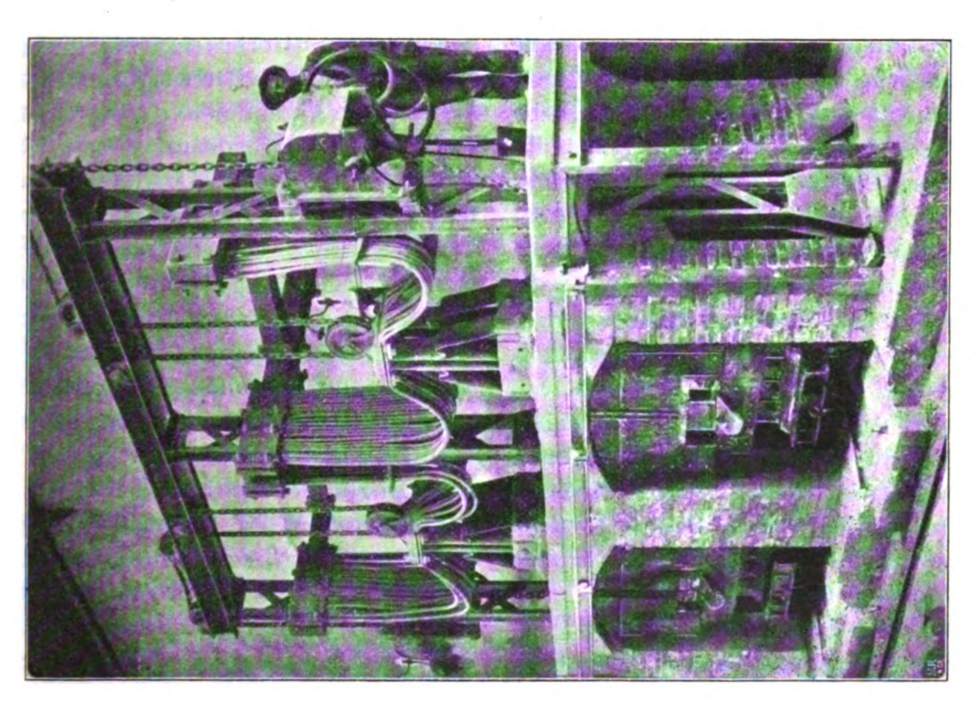


Fig. 91.

Werke. — Dass auch diese Gesellschaft, deren Leiter, Herr M. L. Bullier, als Begründer der Carbid-Industrie angesehen werden muss, mit dem Grand Prix ausgezeichnet wurde, ist selbstverständlich.

Sehr wesentlich hat auch zur Entwicklung der Carbid-Industrie die Compagnie Electro-Métallurgique des Procédés Gin & Leleux, Paris, 3 Rue Vignon, beigetragen, welche die Einrichtung ganzer Anlagen übernimmt und in der Konstruktion praktischer Oefen bestrebt ist, das Beste zu leisten. Durch das dankenswerte Entgegenkommen des Herrn Leleux bin ich in

der Lage, die Abbildungen der Oefen in verschiedenen Ansichten wiederzugeben (Fig. 91 und 92), sowie folgende Angaben hinzufügen zu können: Der Ofen von Gin & Leleux arbeitet mit Widerstandserhitzung; die Bildung eines Lichtbogens wird möglichst vermieden; den Widerstand bildet die zu erhitzende Masse. Als Elektroden, bezw. Kontakte für die zu erhitzende Masse dient einerseits der Boden des fahrbaren Schmelzgefässes, anderseits ein von oben in den Tiegel einhängender Kohlekörper. Die Einrichtung beider Kontakte ist von Wichtigkeit für die Arbeitsweise und deren wirtschaftliches Resultat. Im Tiegelboden befinden sich zwei Schichten Kohleauskleidung; die unterste, mit dem eisernen Tiegelboden selbst in Berührung befindliche Schicht ist von bester Leitfähigkeit; sie trägt eine weniger gut leitfähige Schicht. Der Zweck dieser Anordnung ist, die auf dem Boden ruhende Schmelze durch die in der oberen Bodenbekleidung elektrisch erzeugte Wärme vor Abkühlung und somit vor dem Erstarren zu schützen. Die obere Elektrode setzt sich aus vier Stäben von bester Leitfähigkeit, eingehüllt in Kohlematerial von geringerer Leitfähigkeit, zusammen. Hiermit erzielen die Fabrikanten mancherlei Vorteile. Es ist leichter, durch und durch gut leitfähige dünne Stäbe herzustellen, als dicke massive Blöcke, aber indem man diese Stäbe in ein minderwertiges Material einpackt, schützt man das wertvollere Material vor dem unvermeidlichen Verluste durch Ueberhitzung und Verbrennung, und, was ganz besonders wichtig ist, man kann die Elektrodenreste, welche nach einiger Zeit in den Haltern als kurze Stücke zurückbleiben, dadurch voll ausnutzen, dass man sie zerkleinert, mit einem Bindemittel mischt und mit dieser Masse nun die vier guten Stäbe verkittet. Selbstverständlich muss das so hergestellte Stabpaket noch durch Einbrennen in einem Muffeloffen in eine feste Masse verwandelt werden.

Die Beschickung des Ofens erfolgt von oben, die Schmelze wird abgestochen und die Gase werden durch in der Rückwand angebrachte Kanäle abgesaugt, so dass jede Belästigung und Gefährdung der Arbeiter durch Kohlenoxyd und Staub beseitigt wird. Nach einiger Zeit sammeln sich in dem Tiegel jedoch Krusten von erstarrtem Carbid an, welche den Betrieb natürlich stören. Um diese Rückstände leicht beseitigen zu können, ist einmal, wie schon erwähnt, der Schmelztiegel als Wagen gebaut, ausserdem aber ist der obere Mantel desselben abzuheben; die zu Blöcken verschmolzenen Rückstände lassen sich dann leicht entfernen. Abgesehen von der oberen Elektrode, an welcher die Ofenbeschickung niedergleitet und die heissen Gase emporsteigen und sowohl mechanisch wie durch die Gegenwart von Kohlensäure chemisch wirken, sind die übrigen Ofenteile nur wenig reparaturbedürftig; selbst die Bodenbekleidung des Tiegels braucht jährlich nur einmal erneuert zu werden.

Die Zahl der von Gin & Leleux ausgeführten und in Ausführung genommenen Anlagen ist bereits eine recht ansehnliche. In Betrieb stehen schon Anlagen in:

Meran (Tyrol) mit	2000 PS,
Saint-Felix (Savoyen) mit . .	1400 „
Saint-Béron (Savoyen) mit . .	2300 „
Mailand (Italien) mit	1000 „
In Montage befinden sich Werke in:	
Kerrousse (bei Hennebout, Dpt. Morbihan, Frankreich) . . .	500 „
Villelongue (Hochpyrenäen) . .	4300 „
San Andres de la Barca (Spanien)	1300 „
Cordoba (Argentinien) . . .	1000 „
Esparraguera (Spanien) . . .	1600 „
Villa Correa, Isola del Liri (Italien)	2500 „
Im ganzen also zur Ausnutzung von	17800 PS.

Nach einer von ihr ausgegebenen Notiz wurde die Compagnie Générale d'Electro-Chimie im Jahre 1898 durch die Compagnie de Fives-Lille gegründet. Sie besitzt wichtige Wasserkräfte im Doronthale, oberhalb Brides-les-Bains (Savoyen). Eine derselben, diejenige von Bellandaz, mit etwa 4000 PS, ist bis nach Bozel geführt. Sie hat ihren Ausgangspunkt am Villard, oberhalb Bozel, wo sie ihr Wasser von den Vanoise-Gletschern bei Pralognan erhält. Das disponible Gefälle beträgt 237 m. Der auf etwa 2200 m Länge bei 0,9 m Durchmesser ausgeführte Wassertunnelbau ist von den Givors-Werken der Compagnie Fives-Lille ausgeführt worden, welche ausserdem die Dynamos geliefert hat. Die Turbinen stammen von Escher, Wyss & Co., Zürich. Die Maurerarbeiten sind durch die Firma Planche Frères zu St. Etienne ausgeführt.

Die Rohmaterialien, Kalkstein und Anthracitkohle, werden in unmittelbarer Nähe von Bozel in den der Gesellschaft gehörigen Bergbaukonzessionen gewonnen. Der Kalkstein ist von ausgezeichneter Qualität; er enthält 98,5 % $CaCO_3$; weniger so der Anthracit, welcher bis 25 % Asche liefert. Glücklicherweise bestehen 9/10 der Aschenbestandteile aus Kieselsäure, und diese lässt sich nach einem der Gesellschaft patentierten Verfahren während des Verschmelzens durch einen Zuschlag von Eisenerz nutzbar machen, durch welches alles Silicium in Ferrosilicium mit 25 bis 50 % *Si* übergeht. Dies lässt sich leicht an die Eisenindustrie absetzen.

Die Société Electro-chimique du Giffre zu Annecy in Hoch-Savoyen hat ihr Hauptwerk an der Giffre-Brücke zwischen den Besitzungen von St. Jeorie und Marignier, ein zweites Werk zu Bellegarde. Sechs Monate im Jahre kann man auf eine verfügbare Wasserkraft von 8400 PS rechnen, welche sich während der trockensten Jahreszeit auf 5300 PS reduziert. Von einem Wehr im Giffre wird das Wasser durch einen 1460 m langen Kanal einer am oberen Ende der Druckleitung angelegten Wasserkammer zugeführt. Unterwegs sind Entsandungsbassins angebracht. Zwei Stahlrohrleitungen von je 1,80 m Durchmesser und 70 m Gefällhöhe führen das Wasser in einer Menge von 13 cbm per Sekunde dem Turbinenhause zu, wo es auf vier direkt mit Wechselstrommaschinen gekuppelte Turbinen mit horizontaler Axe verteilt wird. Jede dieser vier Turbinen ist für eine Kraftleistung von 1000 PS gebaut; weitere vier Turbinen derselben Grösse sollen eingebaut werden.

Die Compagnie Française des Carbures de Calcium zu Séchilienne (Isère) hatte Carbid in verschiedenen Handelssorten und Bilder ihrer Anlagen ausgestellt. Disponibel ist ihr eine dem Romanche-Flusse entnommene Wasserkraft von 6700 PS, wovon jedoch jetzt erst 1200 PS durch vier Turbinen von je 280 und einer Turbine von 30 PS ausgenutzt werden.

Bertolus, obwohl er seinen Ofen als besonders für die Carbidfabrikation geeignet rühmt, hatte nicht diesen selbst, sondern einen 1200 kg schweren Block Calciumcarbid ausgestellt. Als Vorzüge seines Ofens giebt er die Verwendung von Dreiphasenstrom, die Möglichkeit, ohne Unterbrechung damit arbeiten und sowohl geschmolzenes, wie Block-Carbid liefern zu können, an. Den ersten Punkt betreffend, ist Bertolus wohl kaum als Erster anzusehen, welcher von Gleichstrom zu Wechsel-, bezw. Phasenströmen überging. Schon auf den Werken der Gebrüder Cowles wurde vor länger als 10 Jahren festgestellt, dass bei der Aluminiumbronze-Fabrikation, also in elektrothermischen Betrieben, mit Wechselströmen mindestens die gleiche Ausbeute erhalten werde, wie mit Gleichstrom. Berichterstatter hat ebenfalls in seinen Veröffentlichungen über elektrothermische Prozesse seit 1891 stets die Verwendbarkeit von Wechselströmen für diese Zwecke betont; Bertolus ist jedoch erst im Jahre 1897 durch seine Patentschriften mit diesem Gedanken an die Oeffentlichkeit getreten. Selbstverständlich ist trotzdem der erfinderischen Thätigkeit noch immer ein weites Feld offen geblieben; denn nicht in der Verwendung von Gleich- und Phasenströmen ist die Lösung der Ofenfrage für die Carbidfabrikation zu suchen; die Zufuhr des Schmelzgutes zur Erhitzungszone und die Entfernung der Schmelzprodukte aus derselben, so schnell sie sich gebildet haben, ist ein viel wichtigerer Punkt für den Ofenkonstrukteur, und ob in dieser Beziehung der Ofen von Bertolus andern Konstruktionen so sehr überlegen ist, möchten wir doch bezweifeln; es sei denn, dass der Erfinder die aus seinen Patentschriften bekannte Konstruktion inzwischen wesentlich verbessert hat. Die Leser des Jahrbuches für Elektrochemie kennen die Einrichtung des Ofens aus Band 4, 1897, Seite 262.

Bertolus' Ofen ist auf dessen Werke zu Bellegarde (Ain) in Betrieb, woselbst eine Wasserkraft von 2400 PS ausgebaut sein soll.

Von nichtfranzösischen Carbidfabrikanten mag „La Volta Suisse" (Genf) erwähnt sein (vergl. auch Alkali- und Chlorindustrie unten). Die norwegische Aktieselskabet Hafslund bei Sarpsborg hatte ein Modell ihrer Wasserkraftanlage und Elektrizitätscentrale ausgestellt. Auskunft über die Carbidfabrikation dieser Firma war am Ausstellungsplatze nicht zu erhalten.

Ganz versteckt unten im Keller des Pavillons von Bosnien hatte auch die Bosnische Elektrizitäts-Gesellschaft Jaice Carbid ausgestellt. — Von der grossen seeartigen Erweiterung der

Pliva oberhalb Jaice bis Jezoro wird eine Wassermenge von 12 bis 14 Sekunden-Kubikmeter durch einen 3 km langen Oberwasserkanal durch ein von 15 Tunnels unterbrochenes, am Bergabhange entlang führendes Gerinne bis nach Jaice geleitet und hier durch zwei ca. 200 m lange Druckrohrleitungen der im Vrbesthale gelegenen Kraftstation zugeführt. Die Anlage verfügt das ganze Jahr hindurch über eine konstante Wasserkraft von 8500 PS an den Turbinenwellen. Hiervon sollen 8000 PS auf Carbid nach Schuckertschem Verfahren arbeiten.

Von deutschen Carbidfabrikanten nennt der deutsche chemische Katalog nur die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron und die Zweigfabrik der Firma Kunheim & Co., Grube Ilse, Niederlausitz, ohne Angaben über Umfang der Produktion.

Alkali- und Chlorindustrie.

Die Société d'Electro-Chimie, 2 Rue Blanche, Paris, ist eine der ältesten Gesellschaften, welche auf dem Gebiete der elektrolytischen Alkaliindustrie mit Erfolg thätig gewesen sind. Sie begann ihre Unternehmungen mit der Fabrikation von Kaliumchlorat nach dem Verfahren von Gall und Montlaur, hat aber jetzt zur vollen Ausnutzung ihrer Kraftanlagen noch die Fabrikation von Calciumcarbid, Kaliumpermanganat, Alkaliperkarbonaten, Phosphor, Chrom, Mangan, Titan und Legierungen der erwähnten Metalle aufgenommen, wobei sie ausser elektrischen Schmelzprozessen, besonders denjenigen Moissans, auch das Verfahren von Goldschmidt anwendet. Ihre Anlagen liegen bei Saint-Michel de Maurienne in Savoyen, wo eine Kraft von 4500 PS, und bei Vallorbes in der Schweiz, wo eine Kraft von 3000 PS zur Verfügung steht. — Der ihr verliehene Grand prix ist ohne Zweifel einer der bestverdienten.

Die Werke der Firma Corbin & Cie. liegen bei Chedde, Hoch-Savoyen, und bei Lancey, Isère. Ersteres ist in der Zeit vom Juli 1895 bis September 1896 erbaut worden und nutzt seit Inbetriebsetzung eine dem Arve-Flusse mit einem Gefälle von 140 m entnommene Kraft von 12000 PS aus. Zwölf Gleichstrom-Dynamos von je 800 PS liefern den Strom für die Kalium-Chloratfabrikation, System Corbin. Die übrigen Chlorate und Perchlorate werden durch weitere Verarbeitung jenes Chlorates erhalten. Einige Produkte untergeordneter Bedeutung, z. B. Persulfate, werden ebenfalls elektrolytisch erhalten. Ein später erbautes Werk stellt mit 1500 bis 2000 PS Calciumcarbid nach Bulliers Patenten dar. Während zu Beginn des Betriebes die Jahresproduktion an Kaliumchlorat 3000 Tonnen betrug, werden jetzt infolge von Verbesserungen neben 3000 Tonnen Kaliumchlorat 1000 Tonnen Natriumchlorat und Perchlorate erhalten. Die Jahresproduktion an Calciumcarbid beläuft sich auf etwas über 1000 Tonnen.

Das Werk zu Lancey ist mit der Bleicherei von Bisulfit-Cellulose beschäftigt, wovon jährlich 4000 Tonnen abgegeben werden.

La Volta, Société Lyonnaise de l'industrie électro-chimique, 5 Quai de la guillotière, Lyon, wurde nach Angaben des Verwaltungsrates im Oktober 1898 mit einem Kapital von 3500000 Frcs., welches laut Generalversammlungsbeschlüssen vom 5. Dezembar 1899 und 19. März 1900 auf 6000000 Frcs. erhöht wurde, gegründet. Dieses Kapital war bestimmt einmal zum Ankauf und Ausbau des Wasserfalles von Saint-Marcel in der Nähe von Moutier (Savoyen), andernteils zur Verwendung eines Teiles der hier gewinnbaren Kraft, um das Verfahren Outhenin, Chalandre fils & Cie. zur Elektrolyse von Salzlösungen nutzbar zu machen.

Der Saint-Marcel-Fall hat eine Höhe von 74 m bei einer Minimal-Wassermenge von 12 cbm per Sekunde, welche sich aber nach dem Ausbau auf 20 cbm erhöht, so dass man auf eine Kraft von etwa 17000 PS am Falle, bezw. nach der Umsetzung in elektrische Energie 11000 PS rechnen kann. Bis jetzt ist die aus 2318 m Tunnel und 967 m offnem Kanale bestehende, im ganzen also 3285 m lange Wasserleitung fertiggestellt. Der Querschnitt der ins Gebirge eingesprengten Tunnelteile ist 12 qm, der der gemauerten Teile 11 qm gross. Eine am Ende der Leitung noch geplante Sperre soll erst dann ausgeführt werden, wenn für den grösseren Teil der Gesamtkraft Verwendung gefunden worden ist. Immerhin hat sich die Gesellschaft schon jetzt im Anschluss an die Kraftanlage etwa 35 ha Terrain für Fabriken gesichert.

Ausserdem hat sie den von Saint-Marcel stromaufwärts ebenfalls von der Isère gebildeten Fall Vilette gekauft, welcher etwa die halbe Höhe des Saint-Marcel-Falles besitzt, somit die Gesamtkraft auf 25000 PS bringen kann.

Nachdem auf Grund von Versuchen der im Jahre 1897 in Genf gegründeten Société d'études électro-chimiques mit dem schon zwei Jahre früher konstruierten und probeweise betriebenen Apparate von Outhenin, Chalandre fils & Cie. günstige Resultate erzielt worden waren, wurde zunächst die Gesellschaft „La Volta Suisse“ mit einem Aktienkapital von 1000000 Frcs. gegründet, um mit einem grösseren Kraftaufwande, anfangs 500, jetzt 1000 PS, welche von dem Elektrizitätswerke der Stadt Genf entnommen wurden, das Verfahren von Outhenin, Chalandre fils & Cie. in Chèvres bei Genf für die Schweiz auszunutzen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten scheinen in hohem Grade befriedigend gewesen zu sein, indem die von den Erfindern garantierten Ausbeuteziffern nicht nur erreicht, sondern noch übertroffen worden sind. Auch haben sich die Apparate als durchaus praktisch erwiesen. Es ist daher eine grosse Alkalifabrik mit 25000 PS nach der bisherigen Arbeitsweise bei Moutier in Einrichtung begriffen, welche man noch in diesem Jahre in Betrieb zu bringen hofft.

La Volta hat ausserdem die Generallicenz für die französischen Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf die Fabrikation von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren erworben.

Wenn sich auch die Ausstellung der Firma Solvay & Co., Brüssel, in der Klasse Elektrochemie auf die wenigen Fabrikate der elektrolytischen Alkali-Industrie und einige Photographieen beschränkte, so boten doch speziell die letzteren für den Fachmann vieles Interessante, da sie einen Vergleich der alten Castner-Apparate, wie sie anfangs von der Gesellschaft adoptiert waren, mit den von ihr verbesserten, oder richtiger gesagt, neu konstruierten Apparaten gestatteten. Ueber die ersten Neuerungen in den Solvay-Apparaten hatte ich schon im Januar 1899 Gelegenheit, in der Zeitschrift für Elektrochemie (1899, 5, 351) kurz zu berichten. Es handelte sich damals um eine Vorrichtung, zwischen der den Boden des Gefässes bedeckenden Quecksilberkathode und den abweichend vom Castner-Apparate durch den Deckel eingeführten Kohleanoden eine Schicht konzentrierter Salzlösung aufrecht zu erhalten. Man hat nun ausserdem noch den Lauf des Quecksilbers so geregelt, dass im Gegensatz zu dem Apparate von Störmer, welcher nur bei der Ausführung in ganz kleinen Dimensionen befriedigende Resultate giebt, gerade die Oberflächenschicht sich in lebhaftestem Flusse befindet. Es wird dies dadurch erreicht, dass man an der Abflussseite innerhalb der Zelle einen kleinen Damm vorgesehen hat, über welchen das Amalgam in dünner Schicht, aber nur von der Oberfläche, abfliessen kann, während das frische, bezw. regenerierte Quecksilber an der entgegengesetzten Seite von einer Vertiefung im Boden des Gefässes aufsteigt. Die älteste Anlage der Firma ist die der deutschen Solvay-Werke zu Osternienburg, welche jetzt mit 1000 PS arbeitet; eine zweite ist zu Jemeppe in Belgien und die dritte unter der Firma Lubinow & Solvay im Donnetz-Reviere in Russland eingerichtet; auch diese beiden letzteren Anlagen arbeiten mit je 1000 PS.

Wie die übrigen deutschen Fabrikanten elektrochemischer Produkte, so waren auch diejenigen der Alkali- und Chlorindustrie in der chemischen Sammelausstellung untergebracht. Es ist schon wiederholt festgestellt, dass die deutsche elektrochemische Alkali-Industrie, abgesehen von der Chloratfabrikation, die älteste ist. Auf Grund von Versuchen, welche etwa 1885 begonnen wurden, war es der Chemischen Fabrik Griesheim im Jahre 1890 gelungen, die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen auf einen praktisch durchführbaren Stand zu bringen, so dass die im Jahre 1893 gegründete „Chemische Fabrik Elektron“ die Ausführung grösserer Anlagen, zunächst begreiflicherweise zur Fabrikation von Aetzkali und Chlorkalk in die Hand nehmen konnte. 1898 wurden Elektron und Griesheim dann wieder zu der Firma „Chemische Fabrik Griesheim-Elektron“ mit einem Aktienkapitale von 9000000 Mk. vereinigt. Es sind auf Grund des Griesheimer Verfahrens Werke in Griesheim selbst, in Bitterfeld und Rheinfelden entstanden; auch die Badische Anilin- und Sodafabrik arbeitet nach diesem Verfahren,



fabriziert jedoch nicht Aetzkali, sondern, als erste deutsche Fabrik, Aetznatron. Nach dem deutschen Spezialkataloge für die chemische Industrie soll man in den genannten Fabriken mit Cementdiaphragmen in den Zellen arbeiten. Die Angabe desselben Kataloges, dass die Solvay-Werke nach Castner arbeiten, trifft übrigens heute nicht mehr zu; die neuen Werke der Firma Solvay & Cie. arbeiten, wenn auch mit Quecksilberkathoden, so doch nach einem selbst ausgearbeiteten, von Castners Methode prinzipiell verschiedenen Verfahren.

Die Société anonyme des anciennes salines dominales de l'Est zu Dieuze elektrolysiert Alkalichloridlösungen nach ihrem Patente Nr. 82352 vom 28. August 1894 in einer mit Marmordiaphragmen versehenen Zelle.

Der Oesterreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion zu Aussig war in der österreichischen Abteilung für chemische Industrie mit einer reichhaltigen Sammlung elektrochemisch hergestellter Produkte, besonders der Alkali- und Chlorindustrie, vertreten. Man arbeitet nach dem durch die englische Patentschrift Nr. 16129 von 1898 bekannt gewordenen Verfahren, nach welchem Trennung der anodischen und kathodischen Produkte durch Aufrechterhaltung spezifisch verschieden schwerer Flüssigkeitsschichten erreicht wird (vergl. Zeitschrift für Elektrochemie 1899, **5**, 407).

England war in der elektrochemischen Alkaliindustrie nur mit dem unvermeidlichen Rhodinapparate vertreten. Einer der Vertreter der englischen Ausstellung in der Abteilung Elektrochemie sprach gelegentlich einer Besichtigung des Rhodinapparates arglos ein grosses Wort gelassen aus, indem er auf die Frage, wie sich der Rhodinapparat von dem Kellnerschen unterscheide, erwiderte, er wisse es nicht. Sehr viele Sachverständige wissen es ebenfalls nicht.

Elektrothermische Apparate und Verfahren.

Eine der beachtenswertesten und auch meist beachteten Neuerungen auf der ganzen Ausstellung bildete die Nernst-Lampe, eine Errungenschaft für die elektrische Erhitzungstechnik, deren Tragweite noch gar nicht abzusehen ist. Herr Professor Nernst selbst hat vor der deutschen elektrochemischen Gesellschaft im Jahre 1899 und vor einigen anderen Kreisen schon mehrfach das Wesen seiner Erfindung besprochen, welche in der Erkenntnis gipfelt, dass eine Reihe von Oxyden und anderen bei gewöhnlicher Temperatur festen, nicht leitfähigen Verbindungen bei höherer Temperatur elektrolytisch leitet und so zur Wärme- und Lichterzeugung benutzt werden kann. Aus genannten Stoffen werden Stäbchen oder Röhrchen geformt, welche nun als Glühkörper dienen. Sie haben vor den Kohlefäden den Vorzug der Unverbrennlichkeit, bedürfen also keiner luftabhaltenden Schutzhülle. Ihr Energieverbrauch ist bei gleicher Helligkeit 50 % desjenigen der besten bisherigen Glühlampen. Ueber die Schwierigkeiten der Vorwärmung der eigentlichen Glühkörper auf ihre Leittemperatur ist man durch mehrere einfache und zuverlässig arbeitende Vorrichtungen hinweggekommen, welche allen billigen Ansprüchen vollständig genügen. Es kann nicht in der Absicht des Berichterstatters liegen, auf diese speziell dem Gebiete der Beleuchtungstechnik anheimfallenden Einzelheiten hier einzugehen; er darf aber trotzdem die Gelegenheit der Erwähnung der elektrolytischen Glühlampe nicht vorübergehen lassen, ohne auf den Anteil der ausstellenden Firma, der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft zu Berlin, an dem Erfolge dieser Lampe ganz besonders hinzuweisen; sie hat das Problem der Uebertragung des Nernstschen Gedankens in die Praxis mit einem Geschick und einer Energie durchgeführt, welche ungeteilte Bewunderung verdient. Die Ungeduld derer, welche, zum Teil nicht ohne Schadenfreude, seit dem Auftauchen der ersten Nachrichten über Nernsts Entdeckung nicht oft genug ihrer Verwunderung Ausdruck verleihen konnten, dass man noch immer keine Installation mit Nernst-Lampen sähe, wird nun wohl bald befriedigt werden, und schnell genug fürwahr, wenn man Verständnis für die technischen Schwierigkeiten hat, welche dem Erfolge dieser epochemachenden Erfindung im Wege standen.

Die Verwendbarkeit des Widerstandsmateriales, über welches Heraeus in der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft schon gelegentlich der vorjährigen Hauptversammlung berichtete (vergl. Zeitschrift für Elektrochemie 1899, **6**, Heft 2), hat die Firma W. C. Heraeus,



Hanau, durch Ausstellung des Modelles eines Zimmerofens, eines Bügeleisens und eines Lötkolbens sehr überzeugend vorgeführt. Nach den auf dem Ausstellungsplatze noch gegebenen Mitteilungen der Firma bestehen die ausgestellten, meist etwa 180 mm langen und 5 mm dicken Stäbe aus gewöhnlicher Steingutmasse und haben einen dünnen, in der Hauptsache aus Platinsilicium bestehenden Ueberzug, welcher bei sehr hoher Temperatur direkt auf den Stäben erzeugt und auf dieselben fest aufgebrannt ist. Die Steingutstäbe dienen demgemäss nur als Träger, der Platinsilicium-Ueberzug bildet den Weg für den elektrischen Strom. Die Kollektion von Stäben, welche sich in dem einen der Ausstellungskästen befindet, beweist, wie sehr sich die Eigenschaften dieser Stäbe bei gleichen Dimensionen derselben variieren lassen. Ihr Widerstand beträgt von 3 Ohm bis 150 Ohm. Werden die Stäbe nur bis zur mittleren Rotglut belastet, d. h. mit etwa 4,5 Watt auf den Quadratcentimeter Oberfläche, so ist nicht die geringste Aenderung in dem elektrischen Verhalten der Stäbe auch nach tausendstündiger Betriebsdauer zu konstatieren, und darf deshalb angenommen werden, dass sie bei solcher Belastung von unbeschränkter Lebensdauer sind und sich deshalb für viele Heizzwecke, insbesondere für Lötkolben, Bügeleisen und dergl. ausgezeichnet eignen. Es kommt dabei noch der nicht zu unterschätzende Vorteil in Betracht, dass die Stäbe in enge Metallrohre (z. B. Gasrohr) montiert werden können, ohne dass man auf eine besondere Isolierung bedacht zu sein braucht; ein Stromübergang findet auch bei direkter Berührung des Metallrohres mit der Staboberfläche nicht statt. Es genügt, wenn die für die Stromzuführung besonders vorbereiteten Enden der Stäbe isoliert werden.

Für den Bau elektrischer Oefen höchst beachtenswert sind die in der österreichischen Abteilung, Gruppe „Mines et Metallurgie“ auf dem Marsfelde, ausgestellten Magnesitfabrikate der Veitscher Magnesitwerke, A.-G., in Veitsch bei Mitterdorf-Mürzthal, Steiermark. Gegründet sind die Werke von der deutschen Firma Karl Später in Koblenz a. Rh., welche sich auch den Verkauf der Produkte für Deutschland und alle übrigen Länder der Erde ausser Oesterreich-Ungarn, Bosnien und Herzegowina vorbehalten hat; für die letztgenannten Länder ist die Firma Otto Noot, Schulerstrasse 18, Wien I, Verkäuferin. Ich habe selbst mehrfach Gelegenheit gehabt, Steine, Düsen, Tiegel und andere durch Karl Später bezogene Formstücke für elektrische und andere heiss gehende Oefen zu verwenden, und kann nur wiederholt bestätigen, dass bei Temperaturen, bei denen jedes andere feuerfeste Material erweichte, dünnflüssig wurde, bezw. sich verflüchtigte, der Magnesit noch fest blieb. Einige Punkte darf man jedoch nicht unberücksichtigt lassen, um sich Enttäuschungen zu ersparen. Die Steine vertragen kein plötzliches Anwärmen, besonders, wenn das Mauerwerk noch feucht ist. Direkt mit Kohle in Berührung findet bei Temperaturen in der Nähe von 3000° eine Reduktion von Magnesia statt; schon bei Temperaturen zwischen 1000 und 2000° geben die natürlich aus Rohmagnesit hergestellten Steine Eisen ab. Dies sind aber Uebelstände, welche sich besonders beim Betrieb elektrischer Oefen so leicht verhüten oder unschädlich machen lassen, dass dieselben der Verwendung der Steine nicht hinderlich sein werden. Die Fabrik ist ja auch derartig mit Aufträgen überhäuft, dass man seine Bestellungen sehr zeitig aufgeben und möglichst darauf Rücksicht nehmen muss, sich mit Formsteinen zu behelfen, zu welchen bereits Pressstempel vorhanden sind, um nicht noch die zur Anfertigung neuer Modelle und Stempel erforderliche Zeit zu verlieren. Das auf dem Ausstellungsplatze ausgegebene Formenheft enthält eine reichliche Auswahl für kleinste und grösste elektrische Oefen geeigneter Tiegel und anderer Formsteine.

Von grösseren elektrischen Oefen wurden diejenigen von Bullier und Gin & Leleux, wie schon unter Carbid erwähnt, in Betrieb vorgeführt. Von Versuchsöfen war ausser dem bekannten Moissan-Ofen noch eine für Ströme von etwa 100 bis 150 Ampère geeignete, sehr praktische Konstruktion von Poulenc Frères (92 Rue Vieille-du-Temple, Paris) ausgestellt. Der Schmelztiegel stand in einem dicht verschliessbaren, aber leicht zu öffnenden Gehäuse, durch welches nicht nur der Schmelzvorgang in beliebiger Atmosphäre vorgenommen werden konnte, sondern auch der Experimentator vor der Wirkung der elektrischen Lichtstrahlen geschützt wurde.



Verschiedene Apparate.

Die hervorragendsten Leistungen in der Elektrodenfabrikation hatte unter allen Ausstellern ohne Zweifel die Société Anonyme

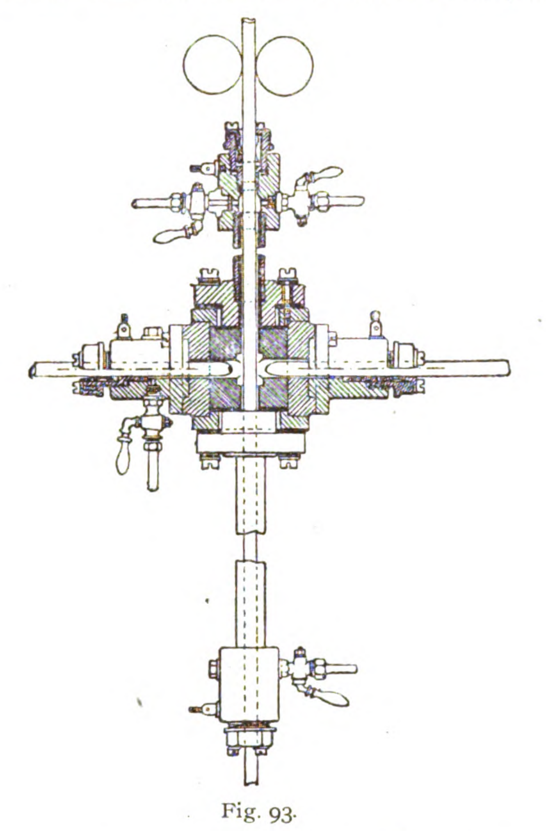


Fig. 93.

Le Carbone, Levallois-Perret bei Paris, aufzuweisen. Nachdem die Kohlekörper in üblicher Weise gepresst und ausgeglüht sind, wobei sehr grosse Sorgfalt auf Auswahl der Rohmaterialien, auf gleichmässiges Mischen und Pressen, sowie gutes Ausglühen verwandt wird, werden sie nach einem Verfahren von Girard und Street in einem elektrischen Ofen nochmals nachgeglüht, wobei sich dann eine Umwandlung der Elektrodenkohle in Graphit vollzieht. — Die Erhitzungskammer des Ofens besteht aus einem von Magnesitmauerwerk umgebenen Kohlenblocke, welcher in vertikaler und in horizontaler Richtung durchbohrt ist. In der Mitte erweitert sich die vertikale Bohrung. Während das zu graphitierende Material durch geeignete Führungen von oben nach unten langsam durch den Ofen geschickt wird, setzt man es unter Vermittelung der durch die seitlichen Bohrungen eingeführten Elektroden der Wirkung eines elektrischen Lichtbogens aus. Nach dem Austritte aus der Heizkammer haben die Kohlekörper noch einen langen Schacht zu passieren, in welchem sie sich, vor dem Zutritt der Luft geschützt, soweit abkühlen können, dass sie ohne Gefahr für ihre Qualität mit der Luft in Berührung kommen können.

Der Ofen selbst ist in Fig. 93 abgebildet.

Die nun aus künstlichem Graphit bestehenden Kohlekörper (die Fabrikanten haben die Fabrikate mit „Elektro-Graphit“ bezeichnet) haben allerdings, bedingt durch den Betrieb des elektrischen Ofens, nur beschränkte Breiten- und Dickenmaasse; doch bietet die Herstellung grösserer Elektrodenplatten, wie Fig. 94 zeigt, keine Schwierigkeiten. Die Elektrographit-Stäbe *B* lassen sich durch die den Strom zuführenden ebenfalls aus Elektrographit bestehenden Platten *A* oben, die Platte *C* unten und die aus Ebonit bestehenden Schrauben *D* leicht zu Elektroden grösserer Flächenmaasse zusammenfügen.

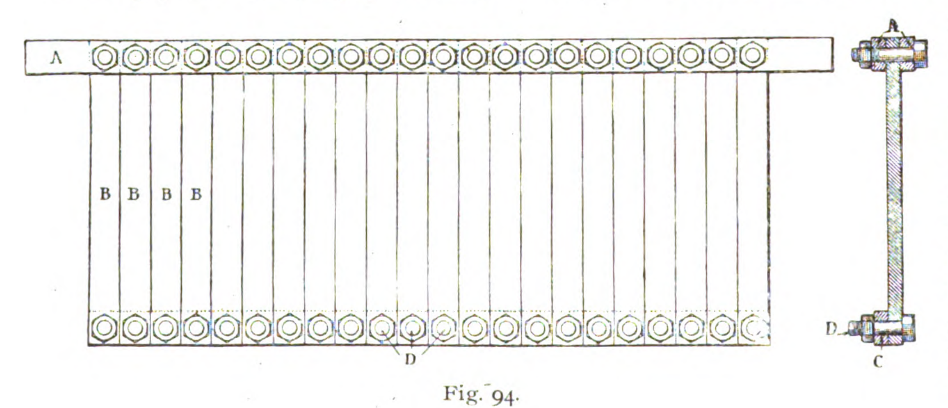


Fig. 94.

Ausser den oben beschriebenen, für elektrolytische Zerlegung gelöster Substanzen besonders dicht und leitfähig hergestellten Elektrodenkörpern fabriziert die Gesellschaft Le Carbone noch Elektroden für elektrische Oefen, cylindrisch von 20 bis 100, auch 110 mm Durchmesser, prismatisch, durch Zusammenfügen kleinerer Platten, Stäbe von allen praktisch verwendbaren Dimensionen, welche sich ebenfalls durch hohe Dichte und Leitfähigkeit auszeichnen. Kohletiegel und

Steine zum Auskleiden elektrischer Oefen gehören natürlich auch zu den Fabrikaten dieser Firma. — Für galvanische Elemente werden von derselben Firma prismatische und cylindrische, massive und hohle Elektroden hoher Porosität geliefert.

Trotz des höheren Preises bürgern sich Elektroden (Anoden) aus Platin, bezw. Platin-Iridium-Legierungen immer mehr in den elektrochemischen Grossbetrieb, besonders der Alkali- und Chlorindustrie und der Bleicherei ein. Die Verwendung des teuern Materials ist aber erst durch eine weitgehende Ausnutzung der Metalloberfläche möglich geworden, indem nach Erfindungen von Kellner-Wien und der Firma W. C. Heraeus-Hanau weitmaschige, geklöppelte Gewebe oder geflochtene Netze aus dünnem Platin-Iridium-Draht und sehr dünne Bleche hergestellt werden, welchen man den Strom durch mit Platin umkleidete Kupferdrähte zuführt. Die Firma W. C. Heraeus-Hanau hatte die Kollektivausstellung der deutschen chemischen Industrie mit einer Anzahl derartiger Elektroden beschickt.

Unter den in Steinzeug ausgeführten Behältern für elektrolytische Zwecke sind die Fabrikate der Deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie, Friedrichsfeld, Baden, und der Thonwarenfabrik Bettenhausen, Kassel, hervorzuheben.

In Glasbehältern und Isoliermaterial für elektrochemische Zwecke hat sich unter den französischen Ausstellern die Gesellschaft „Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain, Chamey & Cirey, 9 Rue Sainte-Cécile, Paris“, sowohl durch Reichhaltigkeit der Objekte wie Eigenartigkeit der Fabrikate ausgezeichnet.

Vorzüglich ausgeführte Bottiche in Schiefer waren durch die Commission des Ardoisières d'Angers (G. Larivière & Cie. und Ch. Fouinat, 17 Quai Jemmapes, Paris) ausgestellt.

Apparate aller Art für die Galvanotechnik hatten Delval & Pascalis (5 Rue Chapon, Paris), Nachfolger des Hauses Roseleur, und die Société Anonyme des Etablissements S. Grauer & Cie., 74—76 Boulevard Richard-Lenoir, Paris, ausgestellt. Die von der letztgenannten Firma vorgeführte Massenvernickelung in Trommeln ist aus den Patentberichten der Zeitschrift für Elektrochemie bekannt.

Die Stettiner Chamotte-Fabrik, A.-G., vormals Didier in Stettin und die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft in Berlin hatten gemeinschaftlich das Modell einer Anlage in Thätigkeit vorgeführt, welches zwar nicht unmittelbar für elektrochemische Zwecke bestimmt war, aber doch für alle Arten von Fabrikanlagen, in denen man, wie in einer Gasfabrik, welche das Modell darstellt, auf die Benutzung zahlreicher Retorten oder kleinerer, zu Batterieen vereinigter Schmelzöfen angewiesen ist, bezüglich der Speicherung und des Transportes der Rohmaterialien und der Produkte recht brauchbare Einrichtungen aufwies. Das Modell zeigte ein Retortenhaus für einen Ofenblock zu fünf Ofenhülsen, jede Hülse

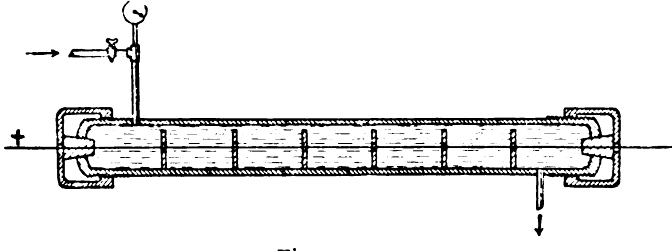


Fig. 95.

belegt mit neun schräg liegenden Retorten, mit dazu gehörigem Schornstein, sowie Kohlenmagazin, Einrichtung für die Kohlenzuführung, Kohlenaufbereitungs-Anlage, Retortenbeschickung und Einrichtung für den Kokstransport.

Vermittelst eines Elevators und mit Hilfe mehrerer Transportbänder wird die zur Vergasung bestimmte Kohle nach dem Retortenhaus direkt, oder nach dem Kohlenschuppen, oder aber aus dem Kohlenschuppen nach dem Retortenhause befördert. Durch einen zweiten Elevator wird die ausgegaste Kohle, der Koks, von den Oefen nach der Kokssortieranlage in die Koksbehälter und den Koksschuppen, oder von diesen nach der Verladestelle transportiert.

Von den Ausstellungen wissenschaftlicher Institute sind die Verfahren und Apparate aus Moissans Laboratorium schon mehrfach erwähnt worden, da sie zum grossen Teile industrielle Anwendung gefunden haben.

Ein von Prof. Etard, Paris, konstruierter Apparat (Fig. 95) gestattet die Elektrolyse

unter Druck. In den Enden eines oval sich schliessenden Stahlrohres sind konische Oeffnungen ausgespart, in welche Porzellanstöpsel genau eingepasst sind. Diese mit entsprechenden Bohrungen versehenen Stöpsel isolieren einen durch sie in das Rohr eingeführten Platindraht. Letzterer dient während der Elektrolyse als Anode, das Rohr als Kathode. Die Porzellanstöpsel werden durch Kappen, welche auf die mit Gewinde versehenen Rohrenden geschraubt werden können, fest in die Oeffnungen gedrückt. In die Rohrwand sind Flüssigkeitsleitungen und Manometerrohre eingesetzt.

Das Königliche Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen hat einen Arbeitsplatz für Elektrochemiker ausgestellt, der das experimentelle Material unserer Wissenschaft enthält, und Apparate, die sich in dem Institut bewährt haben. — Der kräftige Eichentisch gleicht im äussern den gewöhnlichen chemischen Arbeitstischen, enthält Gas- und Wasserleitung und eine Reagentien-Etagere. Ferner befinden sich an einem an dem Rücken des Tisches angebrachten senkrechten Brett die Stromzuleitungen, und zwar eine Anordnung, der man nach Belieben 2, 4, 6, 8 oder 10 Volt, geliefert von fünf Akkumulatoren, entnehmen kann, und weitere Klemmschrauben für 70, 150 und 250 Volt; die für diese hohen Spannungen dienenden Leitungen enthalten statt der Bleisicherung einen selbstthätigen Maximalausschalter, von Gebr. Ruhstrat in Göttingen, der sich funkenlos ausschaltet, wenn man eine bestimmte Stromstärke überschreitet.

Folgende Apparate sind ausgestellt:

1. Apparat für die Bestimmung der Zersetzungsspannungen von Elektrolyten. Es sind dies die Apparate für die von Bose und von Glaser (diese Zeitschrift **4**, 355 und **5**, 153) verwendeten Methoden zur Bestimmung der Zersetzungsspannungen von Ionen (53, 54, 55, 71, 79)[1]).

2. Apparate für die Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. a) Dielektrischer Apparat. Dieser von Nernst konstruierte und von dem Mechaniker Apel in Göttingen gebaute Apparat ist bekannt durch die Schriften von Kohlrausch, Wiedemann und Ebert. Er ist im wesentlichen eine Wheatstonesche Brücke, deren zwei Brückenzweige von unpolarisierbaren Flüssigkeitswiderständen, die beiden andern aus je einem Widerstand und einem Kondensator, welch letztere veränderlich sind, oder aus den zu messenden Grössen bestehen. Zahlreiche Arbeiten, bei denen der Apparat verwendet wurde, sind aus dem Göttinger Institut hervorgegangen (7, 8, 19, 32, 37, 64, 68, 90). Ausser der Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten, ist der Apparat sehr brauchbar zur Messung kleiner Leitfähigkeiten (1).

b) Apparat für schnelle Schwingungen. Mit oben beschriebenem Apparat kann man die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit grösser als 2×10^{-10} ist, nicht mehr bestimmen wegen der dann eintretenden Polarisation. Verwendet man aber statt der Unterbrecherschwingungen sehr schnelle Schwingungen, so lässt sich das Messbereich sehr ausdehnen (30). Zur Erzeugung der schnellen Schwingungen dient die oscillatorische Entladung einer Leidener Flasche, als Indikator im Brückenzweig eine Funkenstrecke oder eine Vakuumröhre.

c) Zwei Quadrantenelektrometer für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (gebaut von Mechaniker Bartels in Göttingen). Die Apparate beruhen auf dem von Silow angegebenen Prinzip; man misst direkt die Wirkung des Quadranten auf die Nadel in den verschiedenen Dielektricis. Man kann hier sowohl langsame wie schnelle Schwingungen benutzen (36).

3. Apparat für die Bestätigung der osmotischen Theorie der Stromerzeugung mittels Tropfelektroden (49). Apparat und Methode sind in dieser Zeitschrift **5**, 81 (1898); **6**, 122 (1899) und in einem demnächst erscheinenden Hefte beschrieben.

4. Quadrantenelektrometer nach Nernst und Dolezalek (24, 44), beschrieben in dieser Zeitschrift **3**, 1 (1896) und **4**, 99 (1897).

5. Zellen zur Messung von Konzentrationsketten. Nernst benutzte zu den Messungen der Konzentrationsketten kleine

1) Diese Zahlen beziehen sich auf die weiter unten stehende Zusammenstellung der aus dem Göttinger Institut hervorgegangenen Arbeiten.



Glasgefässe in **H**-Form, die hier ausgestellt sind. Die Tuben wurden mit dem zu prüfenden Elektrolyten gefüllt und durch kapillare Heber miteinander verbunden. Die kleinen Zellen können ebenso zur Demonstration der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft der Metalle gegen ihre Salzlösungen von der Konzentration dieser Salzlösungen dienen.

6. Behälter zur Messung von Leitfähigkeiten von Flüssigkeiten. Der röhrenförmige Apparat, mit einem Thermometer ausgestattet, ist besonders zu Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen geeignet. Die Verdünnungsgrade lassen sich erhöhen, ohne dass der Apparat geleert werden müsste (1).

7. Apparatur für Elektroanalyse zeigt eine Anordnung zur quantitativen Trennung von Metallen. Eine Gülchersche Thermosäule liefert einen Strom von konstanter Spannung (wenn der Gasdruck konstant ist); man schliesst sie durch einen veriablen Widerstand kurz, was der Thermosäule im Gegensatz zu anderen Stromquellen nicht schadet, und nimmt von diesem die gewünschten Spannungen ab. Coehn trennte z. B. mit Hilfe dieser Anordnung Kobalt und Nickel im Göttinger Institut (61).

8. Apparat zur Demonstration der Wanderung der Ionen (25); Beschreibung siehe diese Zeitschrift **3**, 308 (1897).

Ausser den Apparaten sind einige durch Elektrolyse gewonnene Produkte ausgestellt. — Kobaltsuperoxyd nach Coehn. Da Kobalt sich an der Anode quantitativ als Superoxyd ausscheidet, Nickel dagegen nicht, so ist eine Trennung der beiden Metalle, die auf rein chemischem Wege schwierig ist, durch Elektrolyse zu erreichen. — Elektrolytischer Niederschlag von Kohle. Die Präparate sind nach der von Coehn (22) in dieser Zeitschr. **3**, 424, (1897) angegebenen Methode dargestellt. In dünnen Ueberzügen zeigt die Kohle die charakteristischen Farbenringe dünner Lamellen, in dickerem Niederschlage hat sie ein graphitartiges Aussehen.

Die seit der Gründung des Institutes im Jahre 1895 aus demselben hervorgegangenen wissenschaftlichen physikalisch-chemischen und elektrochemischen Arbeiten sind die folgenden:

1895.

1. M. Maltby. Methode zur Bestimmung grosser elektrolytischer Widerstände. Zeitschr. f. physik. Chem. **28.** Heft 1.

1896.

2. Institut für physik. Chemie und besonders für Elektrochemie an der Universität Göttingen, Festschrift zur Einweihungsfeier am 2. Juni 1896.
3. R. Abegg. Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 207.
4. R. Löwenherz. Einfluss des Zusatzes von Aethylalkohol auf die elektrolytische Dissociation des Wassers. Ibid. **29**, 94.
5. St. von Tolloczko. Ueber Löslichkeitserniedrigung. Ibid. **20**, 389.
6. St. von Tolloczko. Mitwirkung der chem. Affinität bei der Auflösung. Ibid. **20**, 412.
7. F. Ratz. Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Ibid. **19**, 94.
8. W. Nernst. Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. Wiedem. Annalen. **57**, 209.
9. W. Nernst. Ueber Berührungselektrizität. Beilage z. Wiedem. Ann. 1896, Nr. 8.
10. M. Reinganum. Ueber durch isotherme Destillation zu erzeugende Druckdifferenzen. Wied. Ann. **59**, 764.
11. F. Smale. Ueber eine Abänderung des elektrometr. Verfahrens zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. Ibid. 57, 215.
12. R. Lorenz. Elektrochemische Darstellung von Kaliumpermanganat. Zeitschr. f. anorgan. Chemie **12**, 393.
13. R. Lorenz. Elektrochem. Darstellung von Kaliumpyrochromat. Ibid. **12**, 396.
14. R. Lorenz. Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinnchlorid. Ibid. **12**, 272.
15. W. S. Hendrixon, Dissociation in Lösungen. Ibid. **13**, 73.

1897.

16. W. Nernst. Chemisches Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen. Zeitschr. phys. Chem. **22**, 539.
17. R. Malmström. Messung grosser elektrolytischer Widerstände. Ibid. **22**, 331.

18. Bödtker. Löslichkeit krystallwasserhaltiger Körper in Alkohol und Aether. Ibid. **22**, 505.
19. J. C. Philip. Dielektrizitätskonstante flüssiger Mischungen. Ibid. **24**, 18.
20. F. W. Küster. Eisen-Eisenchlorid-Kohle-Element. Zeitschr. für Elektrochemie **3**, Heft 17.
21. F. W. Küster und F. Dolezalek. Elektrischer Ofen für die Vorlesung. Ibid. **3**, Heft 15.
22. A. Coehn. Elektrochem. Aequivalent des Kohlenstoffs. Ibid. **3**, Heft 19.
23. H. Danneel. Spannungsregulator für Thermosäulen. Ibid. **3**, Heft 4.
24. F. Dolezalek und W. Nernst. Neue Form des Quadrantenelektrometers. Ibid. **3**, Heft 1.
25. W. Nernst. Elektrochem. Vorlesungsversuche. Ibid. **3**, Heft 14.
26. W. Nernst und E. Haagn. Methode zur Bestimmung des innern Widerstandes galvanischer Zellen. Ibid. **2**, 493.
27. W. Nernst. Kapillarelektrische Versuche. Ibid. **4**, 29.
28. E. Salomon. Reststrom bei polarisierten Elektroden, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, Heft. 1.
29. E. Haagn. Widerstand galvanischer Zellen. Ibid. **23**, Heft 1.
30. W. Nernst. Verwendung schneller elektrischer Schwingungen in der Brückenkombination. Wied. Ann. **60**, 600.
31. W. Nernst und A. Scott. Ueber Polarisation an dünnen Metallmembranen. Ibid. **63**, 386.
32. R. Abegg. Dielektrizitätskonstanten bei tiefen Temperaturen. Ibid. **60**, 54.
33. R. Abegg. Depolarisationsgeschwindigkeit von Elektroden und Dielektrizitätskonstanten bei tiefen Temperaturen. Ibid. **62**, 249.
34. R. Abegg. Ueber durch Kathodenstrahlen veränderte Salze. Ibid. **62**, 425.
35. C. M. Gordon. Messung der Polarisationskapazität. Ibid. **61**, 1.
36. M. Maltby. Methode zur Bestimmung der Periode elektrischer Schwingungen. Ibid. **61**, 553.
37. R. Millikan. Experimentelle Prüfung der Clausius-Mossottischen Formel. Ibid. **60**, 376.
38. F. J. Smale. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einiger Salzlösungen nach der elektrometrischen Methode. Ibid. **60**, 625.
39. Th. Des Coudres Vorrichtung zur Erzeugung Lenardscher Strahlen und einige Versuche mit solchen Strahlen. Ibid. **62**, 134.
40. H. Euler. Beweglichkeit dissociierter und nicht dissociierter Moleküle. Ibid. **63**, 273.
41. St. Bugarszky. Aenderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen. Zeitschrift f. anorg. Chem. **14**, 145.
42. B. Kuriloff. Titrimetr. Bestimmung von Gemischen aus Aethylalkohol und Essigsäureäthylester. Berichte der Deutsch. Chem. Ges. **30**, 741.
43. W. Nernst. Elektrolyt. Zersetzung wässeriger Lösungen. Ibid. **30**, 1547.
44. F. Dolezalek. Hochempfindliches Quadrantenelektrometer, Zeitschr. für Instrumentenkunde 1897, p. 65.
45. H. Danneel. Elektrolytische Abscheidung von Metallen. Göttinger Dissertation. Halle 1897.

1898.

46. R. Löwenherz. Bestimmung von Dissociationskonstanten durch Löslichkeitserhöhung. Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 385.
47. E. Salomon. Nachtrag zu Nr. 28. Ibid. **25**, 365.
48. A. Ogg. Chemisches Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen. Ibid. **27**, 285.
49. W. Palmaer. Wirkungsart der Tropfelektroden. Ibid. **25**, 265.
50. A. Coehn. Ueber Elektrostenolyse. Ibid. **25**, 651.
51. R. Abegg. Demonstration des Ludwigschen Phänomens. Ibid. **26**, 161.
52. F. Dolezalek. Beiträge zur Theorie der Dampfspannung homogener Gemische. Ibid. **26**, 321.
53. L. Glaser. Studien über die elektrolytische Zersetzung wässeriger Lösungen. Z. f. Elektrochem. **4**, 355.
54. E. Bose. Zersetzungsspannungen. Ibid. **5**, 153.
55. H. Wohlwill. Elektrolyse der Alkalichloride. Ibid. **5**, 52.



56. F. W. Küster und von Steinwehr. Elektrolytische Abscheidung des Silbers aus salpetersaurer Lösung und seine Trennung vom Kupfer. Ibid. **4**, Heft 19.
57. A. Coehn. Ueber elektrische Wanderung von Colloïden. Ibid. **4**, Heft 2.
58. F. Dolezalek. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes des Bleiakkumulators von der Säurekonzentration. Ibid. **4**, Heft 15.
59. W. Nernst und E. Bose. Experimenteller Beitrag zur osmotischen Theorie. Ibid. 1898, Heft 20.
60. A. Schöller. Theorie der Bildung von Amalgamen der Alkalimetalle. Ibid. 1898, Heft 22.
61. A. Coehn. Trennung von Kobalt und Nickel. Ibid. 1898, p. 501.
62. H. F. Fernau. Konstitution von Bleisalzen in wässerigen Lösungen. Zeitschrift für anorg. Chem. **27**, 327.
63. A. Coehn. Gesetz der Elektrizitätserregung. Wiedem. Ann. **64**, 217.
64. R. Abegg. Dielektrisches Verhalten von Eis. Ibid. **65**, 229.
65. F. Dolezalek. Theorie des Bleiakkumulators. Ibid. **65**, 894.
66. R. Abegg. Nachtrag zu Nr. 64. Ibid. **65**, 923.
67. W. Duane. Elektrolytische Thermoketten. Ibid. **65**, 374.

1899.

68. R. Abegg und W. Seitz. Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustands-Aenderungen bis zu den tiefsten Temperaturen. Z. f. physik. Chem. **29**, 242.
69. W. Caspari. Ueber Wasserstoffentwicklung. Ibid. **30**, 89.
70. W. Nernst. Elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen. Z. f. Elektrochem. **6**, Heft 2.
71. C. C. Garrard. Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte. Ibid. **6**, 214.
72. F. Dolezalek. Theorie des Bleiakkumulators. Ibid. **5**, 533.
73. H. Specketer. Quantitative elektrolytische Trennung der Halogene. Z. f. anorg. Chem. **21**, 273.
74. W. Reinganum. Zustandsgleichung. Dissertation. Göttingen 1899.
75. C. L. von Ende. Verhalten der Bleisalze in Lösungen. Dissertation. Göttingen 1899.
76. W. Nernst. Zur Theorie der elektrischen Reizung. Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Gött., math.-phys. Klasse. 1899, Heft 1.
77. R. von Zeynek. Erregbarkeit sensibler Nervenendigungen durch Wechselströme. Ibid. Heft 1, 1899.

1900.

78. R. Gahl. Zur Theorie der Dampfdrucke. Z. physik. Chem. **33**, Heft 2.
79. O. Dony-Hénault. Synthese organischer Substanzen auf elektrischem Wege. Ztschr. f. Elektrochemie **6**, 533.
80. W. Nernst und F. Dolezalek. Ueber die Gaspolarisation im Bleiakkumulator. Ibid. **6**, 549.
81. C. Frenzel. Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks. Ibid. **6**, 477.
82. F. Dolezalek. Nachtrag zur Theorie des Bleiakkumulators. Ibid. **6**, 557.
83. F. Dolezalek. Temperaturkoëffizient des Bleiakkumulators. Ibid. **6**, 517.
84. W. Nernst und E. Bose. Zur Theorie des Auerlichts. Physik. Ztschr. **1**, 289.
85. W. Nernst. Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen. Nachricht. d. Ges. d. Wiss. Gött., math.-physik. Klasse, 1900, Heft 1.
86. H. Lotmar. Dasselbe. Ibid. 1900, Heft 1.
87. C. C. Garrard und E. Oppermann. Dasselbe. Ibid. **1900**, Heft 1.
88. K. Hellwig. Ueber einige komplexe Silbersalze. Diss. Göttingen, 1900.
89. R. Fittig. Prüfung des additiven Verhaltens der Molekularwärmen. Diss. Göttingen, 1900.
90. B. B. Turner. Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten. Göttinger Dissertation. Leipzig, 1900.

Zum Schluss noch einige Worte über die

Auszeichnungen.

Die **Mitglieder der Jury** für die Klasse **Elektrochemie** waren:



1. Vertreter Frankreichs:

Prof. Dr. H. Moissan, Paris (Präsident).

Prof. Dr. H. Becquerel, Paris (Berichterstatter).

Prof. Dr. A. Etard, Paris (Schriftführer).

Prof. Dr. E. Bouty, Paris.

Ingenieur Ch. Street, Paris.

Direktor E. Bancelin, Paris.

Baron de Léonino, Paris.

2. Vertreter Belgiens:

Direktor Ch. Mourlon, Brüssel-Paris.

3. Vertreter der Vereinigten Staaten Nordamerikas:

G. E. Ostheimer, Paris (Vicepräsident).

4. Vertreter Deutschlands:

Prof. Dr. W. Borchers, Aachen.

Von den Ausstellern traten **ausser Wettbewerb**[1]) die Herren:

Professor Moissan, Paris,

Professor Etard, Paris,

und die Firmen:

Christofle et Cie. (Galvanoplastik), Paris.

Compagnie des accumulateurs électriques Blot (Akkumulatoren), Paris.

Compagnie électrometallurgique des procédés, Gin et Leleux (elektrische Oefen, Carbid), Paris.

Société anonyme le Carbone (Artikel aus künstlichem Graphit), Paris.

Société pour le travail électriques des métaux (Akkumulatoren), Paris.

Société française de l'accumulateur Tudor (Akkumulatoren), Paris.

Société française d'électrometallurgic (Kupferhohlkörper), Paris.

La Volta lyonaise }
La Volta suisse } (Alkali, Chlor, Carbide).

Von den Ausstellern erhielten den

Grand Prix:

Société d'électro-chimie (Chlorat, Metalle, Carbide), Paris.

Siemens & Halske, A.-G. (Goldextraktion, Metalle und Carbide), Berlin.

Société des Carbures métalliques (Carbide nach Bullier, Kupfer und Silicide), Paris.

Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue (Aluminium), Paris.

Solvay et Cie., Alkali und Chlor, Brüssel.

Société industrielle de l'ozone (Ozon und Sterilisation), Paris.

Acheson (Carborundum und künstlicher Graphit) Niagara Falls, U. S. A.

Alle die mit goldenen, silbernen, bronzenen Medaillen und ehrenvollen Erwähnungen ausgezeichneten Aussteller hier aufzuzählen, würde wohl zu weit führen; ich beschränke mich daher auf eine kurze Uebersicht der Beteiligung Deutschlands an der elektrochemischen Ausstellung und der auf diese Aussteller entfallenen Auszeichnungen. Nach Ausscheidung der trotz erfolgter Anmeldung nicht erschienenen Aussteller nahmen an dem Preisbewerbe thatsächlich nur die folgenden sechs Aussteller teil:

1. Siemens & Halske, A.-G., Berlin, teilweise in Gemeinschaft mit Siemens Elektrolysis, G. m. b. H., Berlin, und Rand Central Reduction Company Ltd, Johannesburg. Ausstellungsobjekte: Elektrischer Ofen (Zeichnung), Elektroden nebst Reguliervorrichtung, Calciumcarbid und Reaktionsprodukte desselben mit Metalloxyden und -Salzen, elektrolytisch verzinkte Rohre und Goldgewinnungsanlage mit Amalgamation, Cyanidlaugerei, Zink- und elektrolytischer Goldfällung.

Auszeichnung: Grand Prix.

2. Akkumulatorenfabrik, A.-G., Berlin, und Filialen. Ausstellungsgegenstände: Akkumulatoren und Zubehör.

Auszeichnung: Goldene Medaille.

3. Akkumulatorenwerke System Pollak, A.-G., Frankfurt a. M., und Filialen. Ausstellungsgegenstände: Akkumulatoren und Zubehör.

Auszeichnung: Goldene Medaille.

4. Königliches Institut für physikalische Chemie, Göttingen. Ausstellungsgegenstände: Laboratoriumsplatz und Apparate für elektrochemische Arbeiten. Obwohl diese Ausstellung nicht in der richtigen Klasse untergebracht war (sie gehörte thatsächlich in die

---

1) Wird ein Aussteller, weil er selbst oder einer seiner Beamten, bezw. Mitarbeiter zum Mitgliede der Jury, gleichviel welcher Abteilung, ernannt ist, ausser Wettbewerb gesetzt, so gilt das „Hors Concours" als gleichwertig dem „Grand Prix".



Ausstellungsklasse „Unterrichtswesen“ und konnte daher in Klasse „Elektrochemie“ nicht mit in Preisbewerb treten), ist dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Nernst-Göttingen, als Mitarbeiter[1]) des Ausstellers (Ministerium), die goldene Medaille verliehen worden.

5. W. C. Heraeus-Hanau. Ausstellungsgegenstände: Widerstände mit Platinsilicid-Ueberzug, Ofen und Lötkolben mit solchen Widerständen. (Platinapparate, besonders Elektroden, waren in der Sammelausstellung der chemischen Industrie untergebracht, wo dieselben noch besonders prämiiert wurden.) Für das Widerstandsmaterial erhielt die Firma die bronzene Medaille.

6. Elektrogravüre, G. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen. Ausstellungsgegenstände: Apparat zur Vorführung des Verfahrens von Rieder-München und gravierte Gegenstände.

Auszeichnung: Bronzene Medaille.

[1]) Für Mitarbeiter von Ausstellern ist die goldene Medaille die höchste Auszeichnung.

Ausser den Ausstellern und dem bereits unter Nr. 4 Genannten wurden noch folgende Auszeichnungen an durch ihre Leistungen auf elektrochemischem Gebiete bekannte Mitarbeiter obiger Aussteller verliehen:

Die goldene Medaile an Herrn Dr. Frölich-Berlin;

die silberne Medaille an Herrn Liebenow-Berlin und an Herrn Dr. Egly-Berlin.

Auf die sechs deutschen Ausstellungen in der Klasse Elektrochemie entfielen daher neun Preise, unter denen **ein Grand Prix, vier goldene,** zwei silberne und zwei bronzene Medaillen.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber wässerige Zinnchloridlösung. W. von Kowalevsky. Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 1—24 (1900). Ueber die Konstitution der wässerigen Zinnchloridlösung ist nichts weiter bekannt, als dass Hydrolyse stattfindet und im übrigen die Verhältnisse sehr kompliziert sind. Die geringe Geschwindigkeit der Hydrolyse weist darauf hin, dass nur wenig Ionen in der Zinnchloridlösung vorhanden sind; es zeigte sich, dass weder das reine Zinnchlorid, noch auch flüssige Hydrate bis zu $SnCl_4 + 9\,H_2O$ merkbare Leitfähigkeit besitzen. Die Dielektrizitätskonstante des reinen $SnCl_4$ liegt zwischen 2 und 3. Verf. verfolgte zunächst die Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen und konnte die von Lorenz gefundenen Sätze bestätigen, dass Erhöhung der Temperatur die Reaktion beschleunigt, und dass die Geschwindigkeit der Aenderung der Leitfähigkeit um so grösser ist, je verdünnter die Lösung. Ferner zeigen die Versuche, dass die Hydrolyse keine vollständige ist, sondern bis zu einem Gleichgewicht fortschreitet. Da nun, wie die Erfahrung lehrt, die Reaktion nach der Gleichung

$$SnCl_4 + 4\,H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4\,\overset{+}{H} + 4\,\overset{-}{Cl}$$
$$\longrightarrow$$

eine positive Wärmetönung hat, d. h. bei der Hydrolyse Wärme entwickelt wird, so muss die Hydrolyse um so weiter gehen, je tiefer die Temperatur ist, d. h. das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen mehr im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links verschoben sein. Versuche bestätigten diesen Schluss. Eine 0,328 normale $SnCl_4$-Lösung mit der Leitfähigkeit 0,1294 erreichte einen Reaktionsstillstand bei 100⁰ nach etwa 100 Stunden, als die Leitfähigkeit auf 0,328 gestiegen war, bei 50⁰ nach 200 Stunden bei einer Leitfähigkeit von 0,332, während bei 18⁰ das Gleichgewicht auch nach 216 Stunden noch nicht erreicht war. Beim Gleichgewicht für 50⁰ ist also mehr Salzsäure vorhanden (wenn man annimmt, dass die Leitfähigkeit der hydrolysierten Lösung hauptsächlich den $\overset{-}{Cl}$- und $\overset{+}{H}$-Ionen zuzuschreiben ist, eine Annahme, die durchaus gerechtfertigt erscheint), als bei dem Gleichgewicht für 50⁰, d. h. die Reaktion geht bei + 50⁰ weiter im Sinne obiger Reaktionsgleichung von links nach rechts als bei 100⁰. Versuche, das Gleichgewicht von der andern Seite, d. h. durch Zusammenbringen von HCl und $Sn(OH)_4$ zu erreichen, waren von Erfolg, da unter analogen Verhältnissen ungefähr dasselbe Gleichgewicht erreicht wurde, wie vorher.

Verf. ist mit seiner Arbeit insofern nicht zum guten Ende gekommen, als es nicht möglich war, die grosse Anzahl der Beobachtungen zu einer einfachen Deutung der komplizierten Verhältnisse in der $SnCl_4$-Lösung zusammenzufassen. Doch sind verschiedene Einzelresultate gewonnen, die für eine weitere Bearbeitung dieser Frage von grossem Nutzen sein dürften. So wurde versucht, den Geschwindigkeitskoëffizienten der

Hydrolyse zu ermitteln, doch zeigte sich, dass die Konstanz desselben ein Einsetzen der Abnahme der $SnCl_4$-Moleküle in einer höheren, als der achten Potenz erfordert. Ferner versuchte Verf., die Konzentrationen einzelner Molekülgattungen durch Messung von Gefrierpunkts-Erniedrigungen und Methylacetkatalyse zu ermitteln, doch konnten auch hier keine sicheren Resultate erzielt werden. Die teilweise interessanten Einzelheiten sind, weil sie sich nicht zusammenfassen lassen, im Referat nicht wiederzugeben, und muss ihretwegen auf das Original verwiesen werden. H. D.

Ueber Stromkreise, die nur von Elektrolyten gebildet werden. Camichel und Swyngedaaw. Compt. rend. **131**, 375—377 (1900). Verff. versuchten, ob nicht Ströme in einem Elektrolyten erregt werden könnten ohne Anwendung von Elektroden. Beim ersten Versuch wurde ein aus einem Elektrolyten gebildeter Stromkreis der Induktion eines Wechselstroms ausgesetzt und eine geringe Temperaturerhöhung im Elektrolyten konstatiert, die als Joulesche Wärme angesprochen wurde. Bei einem anderen Versuch wurde „eine Flüssigkeitskette aus Schwefelsäure, Natrium- und Kaliumchlorid gebildet. Die Kontaktflächen erneuerten sich durch eine ununterbrochene Cirkulation. Die Empfindlichkeit der galvanometrischen Apparatur erlaubte nicht, den Strom genau zu entdecken, der unter diesen Bedingungen entstehen konnte". Wie er entstehen sollte und auf welchem Wege Verff. ihn zu messen versuchten, wird nicht angegeben. Da sie bei der elektrodenlosen Elektrolyse auch keine Gasentwicklung wahrnehmen konnten, ziehen Verff. noch obendrein den Schluss, dass ein Elektrolyt von einem Strom durchflossen werden kann, ohne sich zu zersetzen. H. D.

GALVANOTECHNIK.

Verfahren zur Herstellung festhaftender Metallüberzüge auf Aluminium. E. Mies. U.-S. Am. Pat. Nr. 647858 vom 17. April 1900. Der Erfinder taucht das zu überziehende Aluminium einige Minuten in eine kochende Lösung von Natriumphosphat und Magnesiumsulfat, mit etwas Schwefelsäure angesäuert, wäscht mit Wasser und schlägt das gewünschte Metall, Silber, Kupfer, Zink, Zinn oder dergl., aus gewöhnlichen Bädern darauf nieder. Die Oberfläche des Aluminiums ist durch das Aetzen korrodiert, sehr schwach, doch stark genug, dass sich das niedergeschlagene Metall fest und unablösbar in die Nuten und Löcher hineinsetzt. Andere ätzende Mittel, wie Säuren etc., können zur Vorbereitung des Aluminiums auch dienen, doch zieht Verf. die Mischung von Natriumphosphat mit Magnesiumsulfat vor, obgleich er über die Art ihrer Wirkung nichts angeben kann. H. D.

SPRECHSAAL.

Berichtigung.

Durch Herrn Direktor Dr. W. Rathenau werden wir darauf aufmerksam gemacht, dass die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron nicht, wie auf S. 189 berichtet wurde, nach Castner, sondern nach dem auf den Elektrochemischen Werken Bitterfeld von Rathenau und Suter ausgearbeiteten Verfahren, D. R.-P. Nr. 96672, ihr Natriummetall herstellt (vergl. Zeitschrift für Elektrochemie 1898, **4**, 369 und 1899, **5**, 44).

Auch die Herstellung des Magnesiums aus geschmolzenem Carnallit geschieht dort nach einem ebenfalls von Rathenau und Suter ausgearbeiteten Verfahren, welches von dem in Borchers, Elektrometallurgie, II. Auflage, 1895, beschriebenen Verfahren wesentlich abweicht, aber streng geheim gehalten wird.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 735. Besson, jetzt: Tübingen, Gartenstr. 26.
„ 740. Mehring, jetzt: Giessen, Grünberger Str. 17.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 19. 8. November 1900. VII. Jahrgang.

VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 6. bis 8. August 1900 im eidgen. Chemiegebäude in Zürich.

Zweite Sitzung Montag, den 6. August, nachmittags 2 Uhr.

Vorsitzender: Herr Professor Dr. van't Hoff.

(Fortsetzung.)

Präsident: Ich erteile nunmehr Herrn Prof. Nernst zu seinem Vortrage das Wort.

Herr Prof. Dr. W. Nernst-Göttingen:

1. EIN ELEKTRISCHER PLATINOFEN.

Auf der letztjährigen Versammlung berichtete ich über meine Versuche, die Leitfähigkeit von Gemischen aus Metalloxyden bei hohen Temperaturen zu bestimmen; ich bediente mich dabei eines Platinöfchens, welches bequem Temperaturen bis zu 1400° erzeugen und konstant halten liess.

Inzwischen hat die Thüringische Griffelfabrik Mohr & Loehrs in Rudolstadt es freundlichst übernommen, meine früher benutzten, noch ziemlich primitiven Oefchen auszuarbeiten; ich bin in der Lage, Ihnen einige Exemplare vorzeigen zu können. Die Oefchen haben ein gefälliges Aeussere; sie besitzen eine Wickelung von Platiniridiumdraht, die sich auf einem Rohre aus feuerfester Masse befindet, und gebrauchen infolge des guten Wärmeschutzes bei 110 Volt nur 2,4 Ampère. Ein Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur, die sich bis 1450° steigern lässt, kann leicht in den Boden eingeführt werden. Der Preis der Oefchen stellt sich gegen 40 Mark; sie lassen sich übrigens auch in grösseren Dimensionen ausführen. Ich glaube, dass diese einfachen Oefchen für die verschiedenartigsten Untersuchungen bei hohen Temperaturen gute Dienste leisten können (Fig. 96 und 97).

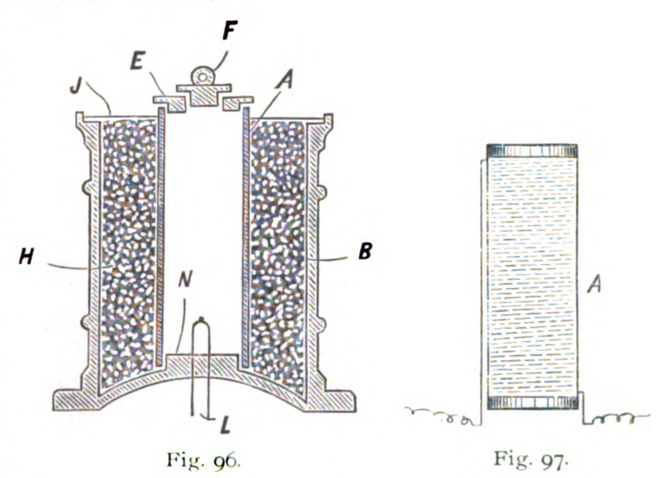


Fig. 96. Fig. 97.

A Heizcylinder, *B* äusserer Mantel (Gehäuse), *E* abnehmbarer Deckel, *F* Stöpsel zum Deckel, *H* Isoliermasse, *J* Asbestscheibe zum Verdecken der Isoliermasse, *L* Thermoelement, *N* Bodenansatz, auf welchem der Heizcylinder befestigt ist. — Der Ofen ist auf einer mit Klemmschrauben für die Zuleitung zum Thermoelement und zur Platindrahtspirale versehenen Schieferplatte montiert.

2. ÜBER ELEKTRODENPOTENTIALE.

(Nach Versuchen und Berechnungen von Wilsmore.)

Bekanntlich hat jedes galvanische Element und jeder elektrolytische Trog zwei Elektroden; die gemessenen Spannungen sind daher die Summe mindestens zweier Grössen, nämlich der Spannung an der einen plus der Spannung an der anderen Elektrode. Wenn in der elektrolytischen Zelle verschiedenartige Flüssigkeiten aneinander grenzen, so treten noch weitere Potentialdifferenzen an diesen Berührungsflächen auf, die theoretisch, wenigstens bei verdünnten Lösungen, berechenbar sind und in jedem Falle immerhin nur sehr kleine Beträge besitzen.

Fast immer ist es beim elektrochemischen Arbeiten von grösster Wichtigkeit, die Spannungen

an den beiden Elektroden einzeln zu bestimmen. Ein praktisches Beispiel wird die Sache am besten erläutern; wenn ein Akkumulator entladen wird, so entsteht die Frage, ob der Spannungsabfall an der negativen oder an der positiven Elektrode stattgefunden hat, und bei einem gut dimensionierten Akkumulator richtet man es aus leicht ersichtlichen Gründen so ein, dass der Spannungsabfall an beiden Elektroden nahe gleichzeitig stattfindet, d. h. dass beide Elektroden nahe gleiche Kapazität besitzen. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse bedient man sich in der Akkumulatorentechnik seit langem einer dritten Elektrode, als welche man einen direkt in die Säure eingetauchten Zinkstab oder Kadmiumstab verwendet. Bekannt sind auch die wertvollen Ergebnisse, die Streintz[1]) bei der wissenschaftlichen Untersuchung des Akkumulators durch Benutzung einer dritten Elektrode gewonnen hat.

Den Kunstgriff einer dritten konstanten Elektrode kann man allgemein verwenden, und es wird so einerseits möglich, die Potentiale der verschiedenen Elektroden gegen Lösungen zu bestimmen, anderseits die Vorgänge im elektrolytischen Trog an den beiden Elektroden gesondert messend zu verfolgen. Man verwendet in neuerer Zeit als dritte Elektrode besonders die von Ostwald empfohlene Kalomelelektrode. Ebenso ist bekannt, dass man auch bei Einführung einer dritten Elektrode immer nur Differenzen zweier Elektrodenpotentiale misst, und dass man diese einzeln daher nicht ohne weiteres bestimmen kann. Nach der Theorie von Helmholtz soll zwar eine zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierte Quecksilberelektrode keine Potentialdifferenz gegen die Lösung besitzen; aber weder wird diese Anschauung in ihren Anwendungen durch die Erfahrung hinreichend gestützt[2]), noch scheint gegenwärtig selbst vom theoretischen Standpunkte aus die Hypothese von Helmholtz uneingeschränkte Gültigkeit zu besitzen. Denn nach unseren gegenwärtigen Anschauungen befindet sich der Oberfläche einer Elektrode eine Ionenschicht gegenüber gelagert, und man kann kaum annehmen, dass die Natur dieser Ionenschicht ohne Einfluss auf die Kapillarspannung sei; vielmehr wird offenbar der Ersatz einer Ionenart durch eine andere, wie er beim Zeichenwechsel der Potentialdifferenz einer Elektrode gegen die Lösung unvermeidlich ist, einen Einfluss auf die Kapillarspannung ausüben, und daher in noch unbekannter Weise das Maximum der Oberflächenspannung deformieren und verschieben.

Uebrigens dürfte, weil eben die absoluten Potentiale bei keiner elektrochemischen Untersuchung einen direkten Einfluss ausüben, die erwähnte Frage für den Elektrochemiker zunächst wenigstens keine besondere Bedeutung besitzen. Ich habe daher in meinen Vorlesungen und Arbeiten seit mehreren Jahren das Potential der Wasserstoffelektrode gegen eine bezüglich der Wasserstoff-Ionen normale Lösung als Nullpunkt der Zählung von Elektrodenpotentialen angenommen. In der nachfolgenden Tabelle befinden sich die Potentiale einer Anzahl Elektroden, dasjenige des Wasserstoffs gleich Null gesetzt.

Elektrodenpotentiale.

K	+3,20	*H*	±0
Na	+2,82	*Cu*	—0,329
Ba	+2,75	*As*	<—0,293
Sr	+2,54	*Bi*	<—0,391
Ca	+2,21	*Sb*	<—0,466
Mg	+1,85	*Hg*	—0,750
Al	+1,276(?)	*Ag*	—0,771
Mn	+1,075	*Pd*	<—0,789
Zn	+0,770	*Pt*	<—0,863
Cd	+0,420	*Au*	<—1,079
Fe	+0,340	*Fl*	—1,96
Tl	+0,322	*Cl*	—1,417
Co	+0,232	*O*	—1,08
Ni	+0,228	*Br*	—0,993
Sn	<+0,192	*J*	—0,520
Pb	+0,148		

Elektrode	Potential
Zn | n. H_2SO_4	+0,78,
Cd | n. H_2SO_4	+0,46,
Pb | n. H_2SO_4	+0,284,
Hg | Hg_2SO_4 | n. K_2SO_4	—0,641,
Pb | PbO_2 | n. H_2SO_4	—1,595.

Diese Zahlen hat Herr Wilsmore in dem mir unterstellten Laboratorium durch Versuche

1) Wied. Ann. **49**, 564 (1893).

2) Vergl. darüber mein Referat: „Berührungselektrizität", Beilage zu Wied. Ann. 1896, Nr. 8.

ergänzt, grossenteils aber aus den bisherigen Litteraturangaben[1]) kritisch zusammengestellt. Indem ich wegen aller Einzelheiten auf die ausführliche Arbeit des Herrn Wilsmore, die demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen wird, verweisen möchte, beschränke ich mich hier auf die Hervorhebung folgender Punkte:

1. Herr Wilsmore hat gezeigt, dass die Wasserstoffelektrode mit sehr einfachen Mitteln leicht und genau zu realisieren ist; wenn man an einer gut platinierten Platinelektrode Wasserstoff nur 45 Minuten vorbei leitet, so ist man ihres Potentials schon auf 0,001 Volt sicher. Die Elektrode genügt also durchaus den Bedingungen, die man an eine Normal-Elektrode zu stellen hat.

2. Die Wasserstoffelelektrode ist in den meisten sauren oder alkalischen Lösungen vom bekannten Titer berechenbar; häufig kann sie also in die zu elektrolysierende Lösung direkt eingeführt werden.

3. Die Potentialdifferenz der Wasserstoffelektrode gegen die Kalomelelektrode hat Herr Wilsmore durch eine Reihe von Messungen zu 0,283 Volt ermittelt, dadurch ist also auch die Wasserstoffelektrode an die mit Recht wegen ihrer Konstanz viel benutzte Kalomelelektrode angeschlossen.

In systematischer Hinsicht hat die Wasserstoffelektrode ausserdem noch folgende Vorteile. Die Wasserstoffelektrode giebt die Grenze zwischen den wasserstoffentwickelnden Metallen an und denen, die es nicht thun. Wenn ein Metall ein positives Potential gegen die Wasserstoffelektrode besitzt, so ist es gleichsam unedler, als der Wasserstoff; die edleren Metalle haben negative Potentiale, immer natürlich die Konzentrationen der betreffenden Ionen gleich 1 gesetzt. Der Wasserstoff ist ferner das Reduktionsmittel par excellence; Elektroden von höheren Potentialen haben stärkere, solche von niederen Potentialen hingegen schwächere reduzierende Kraft. Der Sauerstoff, das Oxydationsmittel par excellence, hat gegen Wasserstoff ein Potential von 1,08 Volt (Kraft der Knallgaskette); Elektroden, die vom Wasserstoff sich noch weiter als 1,08 Volt entfernen, besitzen eine noch stärkere oxydierende Kraft, als der Sauerstoff.

Mir scheint also, dass die an sich abstrakten Elektrodenpotentiale in chemischer und elektrochemischer Beziehung durch Einführung des Wasserstoffes als Nullpunkt der Zählung unmittelbar anschaulich werden, während die Kalomelelektrode mit ihrem hypothetischen Potential von —0,560 Volt keinerlei direkte chemische Beziehungen in sich schliesst.

Wenn, wie häufig der Fall sein wird, eine Genauigkeit von circa 0,006 Volt genügt, so lässt sich, wie Herr Wilsmore auf meinen Ratschlag untersucht hat, die Wasserstoffelektrode sehr einfach in folgender Weise realisieren. Wenn man nämlich eine circa 20 qcm grosse platinierte Elektrode einer kleinen Spitze gegenüberstellt, so wird bei Polarisierung dieser beiden Elektroden die eine von selbst eine Wasserstoff-, die andere eine Sauerstoffelektrode. Herr Wilsmore hat konstatiert, dass, wenn man mit Spannungen von 1,2, 1,26, 1,30 Volt die kleine Spitze kathodisch polarisiert, sie in bezüglich der Wasserstoff-Ionen normalen Lösungen die Potentiale, bezw. +0,035, +0,043, +0,050 Volt annimmt, d. h. man kann mit nur annähernd bekannten polarisierenden elektromotorischen Kräften sich leicht eine wohl definierte, wenn auch um einige Hundertstel Volt überladene Wasserstoffelektrode herstellen. In andern Lösungen ist das Potential der kleinen Spitze natürlich um $0{,}0577 \overset{10}{\log} c$ Volt vergrössert, wenn c die Konzentration der Wasserstoff-Ionen bedeutet.

Schliesslich finden sich in obiger Tabelle noch die Potentiale einiger viel gebrauchter Elektroden verzeichnet, deren man sich mit Vorteil je nach dem Grade der angestrebten Genauigkeit und nach der Natur der betreffenden benutzten Lösungen wird bedienen können.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf: Darf ich an den Herrn Vorredner eine Frage stellen? Wir haben Metalle, ihre Zahl ist allerdings nicht gross, die zwei basische Verbindungsstufen aufweisen. Insbesondere ist dies beim Kupfer der Fall. Wir haben ein Kupferoxydul und ein Kupferoxyd, die beide basischer Natur sind. Hier tritt die Frage entgegen, die ich mehrmals

1) Vergl. besonders die eingehenden Arbeiten von B. Neumann, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 193 (1897).

angedeutet habe: Bleiben bei der Oxydulbildung — ich nehme dies als den Repräsentanten der niedrigsten Bildungsstufe an — die elektromotorischen Kräfte dieselben wie bei der Oxydbildung? Dies ist nach meiner Erfahrung entschieden nicht der Fall. Die niedrigste Bildungsstufe tritt ein, wenn das Kupfer Anode ist in den Haloïdsalzen, ferner in den unterschwefligsauren Salzen, ferner in den Rhodanverbindungen; ebenso erhalten wir bei den Cyansalzen immer das Cyanür. Es sind in diesem Falle die elektromotorischen Kräfte entschieden bedeutender, als wenn das Kupfer die zweite Verbindungsstufe giebt, wie im schwefelsauren, im salpetersauren Salz u. s. w. Auf diesen verschiedenen Charakter der Verbindungen müssen wir Rücksicht nehmen, da er nach meiner Erfahrung auf das Potential entschieden Einwirkung hat. Die meisten Metalle haben nur eine basische Verbindungsstufe; allein wir wissen, dass es ausser dem Kupfer auch noch mehrere andere Metalle giebt, die ich nicht zu erwähnen brauche. Ich bin neugierig Herr Kollege, wie Sie diese Sache auffassen.

Herr Prof. Dr. Nernst: Ich bin in der angenehmen Lage, über eine Untersuchung berichten zu können, welche eben bei uns zum Abschluss gekommen ist und genau diese Frage betrifft. Herr Abel hat diese Verhältnisse sehr eingehend untersucht, man kann als Facit sagen, dass die Formel $E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$ erlaubt, das Potential zu berechnen, nur ist stets für c die Konzentration der Cupri-Ionen einzusetzen. Bilden sich (z. B. bei Kupferchlorid) Cupro-Ionen nach der Gleichung

$$Cu + \overset{++}{Cu} = 2\,\overset{+}{Cu},$$

so werden die Cupri-Ionen weitgehend eliminiert und im Sinne der obigen Formel steigt das Potential.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf: Das kann in den speziellen Fällen wohl richtig sein; allein wir haben eine Menge Lösungen, in denen von Cupri-Ionen nicht die Rede ist, wo wir also von vornherein nur Cupro in der Lösung haben. Sie haben früher bei meiner Beobachtung über Cyanverbindungen, wo Kupfer mit grosser elektromotorischer Kraft auftritt, die Sache so erklärt, dass Sie dieselbe mit komplexen Verbindungen in Zusammenhang brachten. Ich bin nicht ganz damit einverstanden; es liegt da eine gewisse Willkür in der Erklärung. Bei den Cyanverbindungen gehen die Metalle gewöhnlich in komplexe Verbindungen über; allein die Potentiale sind doch sehr verschieden. Es ist eine Thatsache, die ich nächstens veröffentlichen werde, dass in diesen Cyanverbindungen Eisen, welches nach Ihrer Erklärung das höchste Potential haben müsste, höher als Kupfer, direkt beim Platin steht. Es ist absolut indifferent, und Cyan entwickelt sich an der Oberfläche des Eisens gasförmig. Dies ist nach meiner Ansicht deshalb interessant, weil gerade das Kalium-Eisen-Cyanür, diese komplexe Verbindung, nach meinem Gefühl die beständigste von allen ist, und doch das Eisen nicht nach der positiven Seite abweicht, sondern ans negative Ende sich begiebt.

Herr Prof. Nernst: Ja, allein die Formel gilt nur in dem Falle, dass das Faradaysche Gesetz für die betreffende Ionenart gilt. Ist das Eisen im passiven Zustand, so hört die Gültigkeit des Gesetzes auf.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf: Von Reversibilität kann hier also keine Rede sein und die Formel würde für uns keinen Nutzen mehr haben?

Herr Prof. Dr. Nernst: Ja.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hittorf: Dann bin ich einverstanden.

Herr Dr. Bredig-Leipzig: Ich möchte die Mitteilung machen, dass die Frage, wie sich die verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalles gegen das Metall selbst verhalten, von Herrn Dr. Luther im Leipziger Institut ausführlich untersucht worden ist und die Ergebnisse zum Teil auch in seiner Arbeit über das Silbersubchlorür enthalten sind. Zweitens hat er eine Arbeit unter der Presse, in der die Zahlen für die Kupferionen ebenfalls bestimmt sind, und auch der Fall berücksichtigt ist, wo das Chrom in den beiden Modifikationen vorkommt, also das eine Mal Chromsäure bildet, das andere Mal das Oxydul. Herr Dr. Luther hat gezeigt,



dass man aus dem zweiten Hauptsatze eine einfache Beziehung ableiten kann, indem man aus den freien Energieen zweier Stufen die der dritten ableiten kann.

Herr Geheimrat Professor Dr. Hittorf: Ich möchte nur bemerken, dass wir bei der Chromsäurebildung gar nichts mit dergleichen Sachen zu thun haben. Chromsäure bildet sich nicht in dem Prozesse mit der Berührungsflüssigkeit allein, wie aus den Verhältnissen, die ich heute besprochen habe, meinem Gefühle nach ziemlich sicher hervorgeht.

Präsident: Ich möchte nun Herrn Prof. Dr. Küster das Wort zu seinem Vortrage erteilen.

Herr Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal:

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE ABSCHEIDUNG VON EISEN UND NICKEL AUS DEN LÖSUNGEN IHRER SULFATE.

Gelegentlich unserer vorjährigen Hauptversammlung machte ich Mitteilung über Versuche, welche Herr Toepffer in Breslau über die gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus ihren gemischten Sulfatlösungen auf meine Veranlassung hin unternommen hatte. Diese Versuche hatten das merkwürdige Resultat ergeben, dass ganz wider Erwarten die Niederschläge um so eisenreicher wurden, je kleiner die Stromdichte wurde, Extrapolation der erhaltenen Kurven ergab für die Stromdichte Null nickelfreie Eisenniederschläge. Durch meine Uebersiedelung nach Clausthal entzog sich die Fortsetzung der Arbeit meiner Leitung, so dass ich die weiteren Resultate Herrn Toepffers nicht kontrollieren konnte. Da diese Resultate zum Teil recht merkwürdige waren, so habe ich sie im Verlaufe des letzten Semesters durch meinen Assistenten Herrn Dr. von Steinwehr wiederholen und ergänzen lassen.

Um seine Beobachtungen zu erklären, hatte Herr Toepffer versucht, die Zersetzungsspannungen der von ihm benutzten Sulfatlösungen in bekannter Weise durch Ermittelung von Knickpunkten in Stromstärkekurven zu bestimmen, und er teilt auch in der That die Kurven für Eisen-, Nickel- und Kobaltabscheidung mit. Wie ich schon im vorigen Jahre mitteilte, erregten diese Kurven von vornherein meinen Verdacht, Herr von Steinwehr hat denn auch gefunden, dass es ganz unmöglich ist, in der üblichen Weise die Zersetzungsspannung von Eisen und Nickel überhaupt zu ermitteln; was man erhält, sind immer nur die Punkte der Wasserstoffabscheidung, man mag die Versuche variieren, wie man will. Die Kurven verlaufen bei höheren Spannungen, in denen wirklich das Metall anfängt, mit herauszukommen, so unregelmässig und, bei Wiederholung des Versuches, so verschieden, dass es ganz unmöglich ist, so überhaupt die Abscheidungspunkte der Metalle zu ermitteln. In einer späteren, ausführlichen Mitteilung werden wir Belege für diese Behauptung bringen. Es ist das ja auch ganz verständlich, denn wenn die Metallabscheidung richtig einsetzt, ist die Wasserstoffentwicklung schon so lebhaft und durch Blasenbildung und -Loslösung so unregelmässig, dass die durch Metallabscheidung eintretende Aenderung der Stromstärke in den Unregelmässigkeiten ganz untergeht. Wir haben übrigens, im Gegensatz zu Toepffer, bei unseren Versuchen natürlich nur die Spannung der Kathode gemessen.

Ein zweites Merkmal des Zersetzungspunktes, das Erscheinen schwarzer oder grauer Metallflecken an der Elektrode, ist ebenfalls ungenau und liefert in allen Fällen viel zu hohe Zahlen. Im allgemeinen fällt nach Anlegen einer bestimmten Badspannung die Stromstärke, und steigt die kathodische Spannung fortwährend, bis in der Nähe des Zersetzungspunktes die Stromstärke nach einigem Fallen wieder zu steigen und die kathodische Spannung, nachdem sie einige Zeit gestiegen, wieder zu fallen beginnt. Aber auch diese Erscheinung ist kein sicheres Erkennungsmittel des Zersetzungspunktes, da sie häufig nicht genau genug mit ihm zusammenfällt.

Es wurden daher die endgültigen Versuche in der Weise ausgeführt, dass eine bestimmte kathodische Spannung durch Variation der angelegten Badspannung während 5 bis 10 Minuten konstant erhalten, darauf die Elektrode herausgenommen und in Salzsäure eingetaucht wurde,



Molekular-Normalitäten		Kathodische Spannung	Gesamtspannung
$FeSO_4$ 1,0	H_2SO_4 0,1	1,03	1,35
	H_2SO_4 0,01	0,97	1,24
	H_2SO_4 0	0,95	1,20
$FeSO_4$ 0,5	H_2SO_4 0,1	1,02	1,38
	H_2SO_4 0,01	0,98	1,28
	H_2SO_4 0	0,93	1,26
$FeSO_4$ 0,1	H_2SO_4 0,1	1,01	1,85
	H_2SO_4 0,01	1,013	1,36
	H_2SO_4 0	0,955	1,65
$FeSO_4$ 0,05	H_2SO_4 0,1	1,15	3,55
	H_2SO_4 0,01	1,01	1,47
	H_2SO_4 0	0,94	2,33
$NiSO_4$ 1,0	H_2SO_4 0,1	0,82	2,38
	H_2SO_4 0,01	0,81	2,15
	H_2SO_4 0	0,80	1,68
$NiSO_4$ 0,5	H_2SO_4 0,1	0,925	2,90
	H_2SO_4 0,01	0,855	1,29
	H_2SO_4 0	0,83	1,21
$NiSO_4$ 0,1	H_2SO_4 0,1	0,965	2,70
	H_2SO_4 0,01		
	H_2SO_4 0	0,855	1,70
$NiSO_4$ 0,05	H_2SO_4 0,1	1,00	2,80
	H_2SO_4 0,01	0,91	2,40
	H_2SO_4 0	0,83	2,16

das Eintreten der Wasserstoffentwicklung galt dann als Erkennungsmittel des Zersetzungspunktes.

Auf diese Weise wurden für jede Konzentration mehrere Versuchsreihen bis über den Zersetzungspunkt hinaus ausgeführt. Es kann hierbei vorkommen, dass Verzögerungserscheinungen bis zu 0,03 Volt auftreten, weshalb man jeden Punkt mehrmals bestimmen muss. Dass die Wasserstoffentwicklung beim Eintauchen in Salzsäure nicht etwa vom Freiwerden des im Platin occludierten Wasserstoffes herrührt, wurde dadurch gezeigt, dass Schwefelsäurelösungen von den gleichen Konzentrationen, wie bei den eigentlichen Messungen, den gleichen kathodischen Spannungen unterworfen wurden, ohne dass es möglich war, hinterher eine Wasserstoffentwicklung in Salzsäure nachzuweisen.

Wie aus der beigegebenen Tabelle ersichtlich ist, liegt in allen Fällen der Zersetzungspunkt für Nickel tiefer als für Eisen (durchschnittlich um 0,1 Volt), woraus mit Sicherheit folgt, dass Nickel edler als Eisen ist. Dass nun Toepffer trotzdem in seinen Legierungen mehr Eisen als Nickel gefunden hat, könnte vielleicht dadurch erklärt werden, dass zwar das *Ni* früher als das Eisen herausgeht, bei gleicher Spannung aber das Verhältnis

$$\frac{\text{abgeschiedener } H_2}{\text{abgeschiedenes } Ni}$$

grösser ist als

$$\frac{\text{abgeschiedener } H_2}{\text{abgeschiedenes } Fe}.$$

Die von Toepffer angewendeten Badspannungen lagen nämlich, soweit angegeben, immer so hoch, dass beide Metalle herauskommen mussten. Interessant ist der Einfluss des Wasserstoffs auf die Metallabscheidung. Während höhere Wasserstoffionen-Konzentrationen die Abscheidung des Metalls natürlicherweise erschweren, was bei Nickel sich in geringerem Maasse als bei Eisen bemerklich macht, deutet manches darauf hin, dass ganz geringfügige Wasserstoffionen-Konzentrationen erleichternd auf die Metallabscheidung einwirken. In den sogenanten neutralen Lösungen ist der Zersetzungspunkt für alle gemessenen Konzentrationen beim Eisen fast genau der gleiche, während er für Nickel mit zunehmender Verdünnung um ein geringes ansteigt. Dieser Einfluss kann seinen Grund nur darin haben, dass die Abscheidung des Wasserstoffs und des Metalls nicht getrennt erfolgt, sondern dass sich primär Metall-Wasserstoffverbindungen oder feste Lösungen von Wasserstoff in Metall bilden, welche sofort nach der Abscheidung zerfallen. Es muss also für die Metallabscheidung ein Optimum der Wasserstoffionen-Konzentration geben, welches sich aber, da die betreffende Konzentration jedenfalls ausserordentlich klein ist, und es sich hier nur um sehr kleine Potentialänderungen handelt, kaum wird feststellen lassen.

Herr Prof. Dr. Foerster-Dresden: Ich habe schon vor Jahren über die Elektrolyse von gegemischten Eisen- und Nickellösungen Versuche angestellt und ähnliche Beobachtungen, wie sie Herr Prof. Küster mitteilte, auch gemacht, habe sie aber, da ich die Sache nicht näher verfolgen konnte, nicht eingehend veröffentlicht. Dabei ist mir eine Thatsache aufgefallen, die möglicherweise zur Deutung der hier in Rede stehenden Erscheinung beitragen kann. Wenn man nämlich mehrere Metalle gemeinschaftlich niederschlägt, so sind die Metalle fast unter allen Umständen schwammig. Aber in dem Falle, wenn man Eisen, Kobalt oder Nickel hat, kann



man beliebige Legierungen in glattem Metallüberzuge herstellen, der ebenso schön ist, als wenn man reines Eisen, Nickel oder Kobalt herstellt. Ich habe mir damals in dieser Sache sehr viel Mühe gegeben, weil ich die so wertvollen Eisen- und Nickellegierungen elektrolytisch herzustellen gedachte, bin aber auf die Schwierigkeit gestossen, die Herr Prof. Küster erwähnt hat, dass die Mengen Eisen und Nickel in der Legierung mit der Fortdauer der Elektrolyse variierten, so dass ich die Sache aufgegeben habe. Aber möglicherweise ist der Umstand, dass Eisen, Nickel oder Kobalt sich gegenseitig zu lösen vermögen, eine Beobachtung, die geeignet ist, die Erscheinung zu deuten.

Präsident: Wünscht sonst noch jemand das Wort? — Wenn dies nicht der Fall ist, so erteile ich Herrn Dr. Bredig das Wort zu seinem Vortrage.

Herr Dr. G. Bredig-Leipzig:

DAS AMPÈREMANOMETER.

(Nach gemeinschaftlichen Versuchen mit Herrn O. Hahn.)

Meine Herren! Das Knallgasvoltameter ist als Ampèremeter wohl hauptsächlich deshalb so unbequem, weil zu jeder Ablesung eine Zeitmessung und eine Gasvolummessung gehört. Man will ja die Geschwindigkeit, mit der sich das Knallgas entwickelt, messen. Nun giebt es aber ein leichtes Mittel, das neuerdings auch von Ostwald bei seinen bekannten Chromversuchen angewandt worden ist, die Entwicklungsgeschwindigkeit eines Gases als Druck zu messen. Zu diesem Zwecke braucht man das Gefäss nur zu verschliessen und das Gas nur an einer Stelle durch eine Kapillare entweichen zu lassen. Der an einem Manometer messbare Ueberdruck im Apparate wird dann bei gegebener Länge und gegebener Weite der Kapillaren mit der Entwicklungsgeschwindigkeit des Gases steigen, und zwar wird er nach der Poiseuilleschen Formel bei geringen Ueberdrucken dieser Entwicklungsgeschwindigkeit annähernd proportional sein.

Da die Entwicklungsgeschwindigkeit des Knallgases in dem Voltameter auch der Stromstärke proportional ist, so wird hier ein geringer, durch eine Kapillare erzeugter Ueberdruck gegen die Atmosphäre sehr annähernd proportional der Stromstärke sein. Wir können also so die Ampère in Drucken messen.

Nach diesem Prinzip haben wir unser Ampèremanometer konstruiert, das nur als einfaches, billiges Schaltinstrument für chemische Laboratorienzwecke, nicht als präzises Messinstrument gedacht ist, wie ich gleich vorausschicken will.

Der einfache Apparat hat folgende Form:

Die Zersetzungszelle besteht aus einem Glasgefäss *a* (Fig. 98), welches nahezu vollständig mit Natronlauge (2%) gefüllt wird. In dieselbe tauchen die beiden konzentrischen cylindrischen Nickelelektroden *b* und *c*, die voneinander durch ein paar eingeschobene Glasstäbe isoliert sind. Nickeldrähte bewirken durch den gasdichten Stopfen der Flasche hindurch die Zuführung des Stromes.

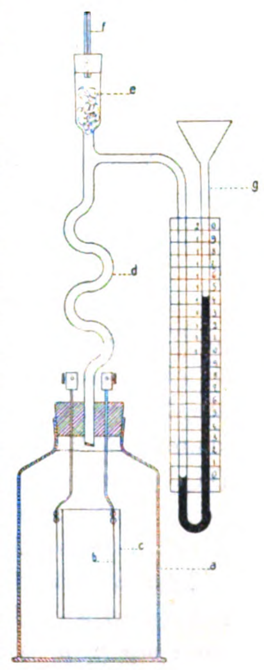


Fig. 98.

Das elektrolytisch entwickelte Knallgas entweicht durch das Glasrohr *d* und tritt in die Erweiterung *e*, in welcher es durch Watte filtriert und so von mitgerissenem Flüssigkeitsstaub gereinigt wird. Die Watte ist öfter zu erneuern. Alsdann entweicht das Gas durch die Kapillare *f*, deren Länge bei passender Weite sich sehr leicht so abgleichen lässt, dass das mit *d* kommunizierende Wassermanometer *g* bei 1 Amp. Strom zum Beispiel auf der verschiebbaren Skala gerade den Wasserdruck 1 cm anzeigt. Will man den Messbereich und damit die Empfindlichkeit ändern, so braucht man nur eine anders abgeglichene Kapillare *f* in *e* an Stelle der ersteren zu setzen, so dass jetzt z. B. bei 1 Amp. Strom ein Druck von 10 cm Wassersäule entsteht. Das Instrument ist also durch einfache Auswechselung der Kapillare zehnmal empfindlicher geworden. Die

Abgleichung passender Röhren ist eine sehr einfache Arbeit, wenn man dieselben zuerst beim Eichen etwas zu lang nimmt und dem Drucküberschuss proportionale Verkürzungen derselben vornimmt. Die Röhren lassen sich leicht mit Wasser, Alkohol und Aether reinigen, falls sie einmal innerlich betauen, was selten vorkommt und leicht bemerkt wird.

Ein solches Ampèremanometer gab z. B. folgende Ablesungen:

	Amp.	Wasserdruck in cm
Mit Kapillare Nr. 2:		
am 1. Tage . .	10,0	9,7
	9,9	9,9
am 2. Tage . .	9,5	9,2
	7,7	7,5
	4,7	4,6
am 3. Tage . .	7,0	7,0
Mit Kapillare Nr. 4:		
	1,44	14,3
	1,14	11,3
	0,40	3,9
	0,19	1,9

Nach Versuchen von Herrn Hahn gilt für feuchtes Knallgas bei Zimmertemperatur annähernd die Formel:

$$P = \frac{8{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot l \cdot i}{r^4},$$

worin P den Ueberdruck in Centimetern Wassersäule, i die Stromstärke in Ampère, l die Länge der Kapillare in Centimetern, r den Radius der Kapillare in Millimetern bedeuten.

Da die innere Reibung der Gase bekanntlich mit der Temperatur zunimmt, so haben wir auch den Einfluss der Temperatur untersucht. Der Temperaturkoëffizient beträgt ungefähr $+0{,}56\,\%$. Die üblichen Schwankungen der Zimmertemperatur dürften also kaum grössere Fehler als 5 % hervorbringen, Fehler, welche unser Apparat ohnehin in den Einstellungen zeigt.

Das Instrument, dessen Empfindlichkeit nicht über 1 cm Wasserdruck pro 0,1 Amp. gesteigert wurde, hat sich bei analytischen und synthetischen Elektrolysen, bei denen eine Genauigkeit der Strommessung bis auf 5 % genügt, gut bewährt. Die gewöhnlichen Schaltinstrumente mit Spule und Magnet sind meist nicht viel genauer und jedenfalls viel teurer und leichter zu beschädigen, als unser Apparat, der wohl auch pädagogischen Wert besitzt.

Unser Ampèremanometer verbraucht freilich 1,6 bis 2 Volt Spannung, indessen müssen ohnehin in den chemischen Laboratorien solche Spannungsüberschüsse in den Regulierwiderständen oft absichtlich vernützt werden[1]).

Präsident: Ich möchte mir die Frage erlauben, ob nicht Störungen eintreten können. Der Wasserstoff nimmt flüssige Teilchen mit, die durch den Baumwollpfropfen getrieben werden; entwickelt sich da keine Reibung?

Herr Dr. Bredig: Wenn die Stromstärken nicht zu gross sind, merkt man davon nichts. Bei sehr hohen Stromstärken tritt eine kleine Differenz ein, die übrigens nur dann über 2 mm hinausgeht, wenn die Watte zu fest gestopft ist. Letzteres ist aber durchaus nicht nötig; denn man kann die Watte ziemlich locker stopfen und sie wirkt gleichwohl völlig filtrierend auf die Flüssigkeit. Natürlich ist zu empfehlen, die Watte von Zeit zu Zeit zu erneuern; sie hält übrigens sehr lange vor.

Präsident: Meldet sich sonst noch jemand zum Wort? Wenn nicht, so schreite ich weiter und ersuche Herrn Professor Elbs das Wort zu seinem Vortrage zu nehmen.

Herr Prof. Dr. K. Elbs-Giessen:

1) Die Firma Franz Hugershoff in Leipzig, Karolinenstrasse, hat es übernommen, fertige Kapillaren für verschiedene Stromstärken und auch den kompletten Apparat zu liefern.

1. ÜBER DAS VERHALTEN DER MANGANOSALZE AN DER ANODE.

Elektrolysiert man Manganosalze unter Verwendung einer unangreifbaren Anode, so kann man Manganisalze, Braunstein oder Uebermangansäure erhalten, je nach Art und Menge der Säure und Wahl der sonstigen Versuchsbedingungen. Die Bezeichnung Braunstein ist hier als Sammelname für alle diejenigen braunen Niederschläge zu verstehen, welche Hydrate oder sonstige Abkömmlinge des Mangansuperoxydes sind.

Man muss streng unterscheiden zwischen den Bedingungen, unter welchen Uebermangan-



säure entsteht und sich längere Zeit erhält, und denen, unter welchen Uebermangansäure zwar entsteht, aber sogleich durch chemische Umsetzung innerhalb des Elektrolyten wieder verschwindet, wobei sich die Verbindung

$$Mn\begin{cases} O-Mn\begin{matrix} \diagup OH \\ = O \end{matrix} \\ O-Mn\begin{matrix} = O \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{cases}$$

als brauner Niederschlag abscheidet.

Die ausschliessliche Bildung von Uebermangansäure verlangt Manganosalze starker Säuren in sehr verdünnter Lösung, reichlichen Ueberschuss an Säure und nicht zu hohe, jedenfalls 80° nicht übersteigende Temperatur.

Aus einer wässerigen Lösung von Manganonitrat, mit Salpetersäure angesäuert, bildet sich beispielsweise leicht Uebermangansäure, nicht aber aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Manganoacetat.

Besondere Schwierigkeiten treten auf bei der Untersuchung des Manganosulfates; es entstehen hier innerhalb weiter Grenzen der Versuchsbedingungen Manganisulfat, Braunstein und Uebermangansäure oder zwei dieser Produkte nebeneinander. Während man aber sonst die violettrote Färbung als bequemes Kennzeichen der Uebermangansäure benützen kann, geht dies hier nicht an, da die Lösungen von Uebermangansäure und Manganisulfat fast gleich gefärbt sind. Als einziges gutes Unterscheidungsmittel bietet sich hier das Absorptionsspektrum; Manganisulfat absorbiert gleichmässig den gelben und grünen Teil des Spektrums; die Absorption der Uebermangansäure liegt im gleichen Bezirk, zeigt aber bei zweckmässiger Verdünnung die bekannten fünf Absorptionsstreifen.

Soweit man dies aus der Litteratur entnehmen kann, scheint man bisher meist, wenn bei schwefelsauren Lösungen von Manganosulfat durch Oxydation die tiefviolettrote Färbung eintrat, auf die Bildung von Uebermangansäure geschlossen zu haben, während thatsächlich entweder diese, oder Manganisulfat, oder beide Verbindungen gleichzeitig vorhanden waren.

2. ÜBER DIE ELEKTROLYSE EISENHALTIGER VERDÜNNTER SCHWEFELSÄURE.

Ein wohlbekannter, oft als elektrochemische Uebungsaufgabe durchgeführter Versuch von F. Oettel zeigt, dass man je nach der Stromdichte an der Kathode und Anode bei der Elektrolyse angesäuerter Eisensulfatlösungen überwiegend Reduktion oder Oxydation oder keines von beiden beobachten kann.

Dagegen liegen bisher noch keine Angaben darüber vor, bis zu welchem Grade die Angaben eines Voltameters beeinflusst werden, wenn man es statt mit reiner Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,175 mit solcher beschickt, die einen geringen Eisengehalt hat.

Zwei Knallgasvoltameter mit blanken Platinelektroden, das eine mit reiner, das andere mit eisenhaltiger Schwefelsäure gefüllt, wurden in den gleichen Stromkreis eingeschaltet und die gelieferten Knallgasmengen miteinander verglichen.

Die folgenden Tabellen lassen die bei Zimmerwärme mit einer Schwefelsäure von 1,175 spez. Gewicht erhaltenen Ergebnisse leicht übersehen.

Eisengehalt der Säure	A. Stromdichte auf 1 qdm	Knallgasverlust
1 %	2.230	48,3 %
	0,920	64,3 „
	0.228	97,4 „
0,1 %	6,4	3,0 „
	4,9	3,6 „
	2,27	7,2 „
	1,123	11,9 „
	0,366	24,1 „
	0,355	25,1 „
0,01 %	2,217	1,7 „
	1,150	1,9 „
	0.360	6,3 „

Verwendet man statt blanker Platinbleche formierte Bleiplatten, so ändern sich die Werte wenig. Die Anwendung dieser Versuche auf den Betrieb der Akkumulatoren liegt auf der Hand: Die Schwefelsäure für Akkumulatorenfüllung soll nicht nur frei sein von solchen Verunreinigungen, die sich durch Schwefelwasserstoff ausfällen lassen, wie Kupfer und Arsen, sondern sie darf auch kein Eisen, überhaupt keine Metalle mit wechselnder Wertigkeit enthalten. Für das Mangan ist dies schon längst bekannt, und v. Knorre hat hierüber besondere Versuche angestellt. Was das Eisen anbelangt, so zeigen die oben erwähnten Untersuchungen seinen schädlichen Einfluss auf den Nutzeffekt der Akkumulatoren schlagend. Thatsächlich verlangt man meist auch heute schon

für die Akkumulatorenfüllung eisenfreie Schwefelsäure. Es fragt sich nur noch, bis zu welcher Grenze diese Forderung berechtigt ist; denn bei den aussergewöhnlich scharfen Reaktionen auf Eisen, die wir besitzen, findet man Spuren von Eisen fast in jeder Schwefelsäure. Dazu kommt, dass auch solche Säure, welche ursprünglich eisenfrei in die Akkumulatoren eingefüllt worden ist, nach längerer Zeit Eisen enthält, mag dies durch den unvermeidlichen Staub oder durch die Platten hineingeraten sein. Aus den Versuchen, die allerdings noch ausgedehnt werden müssen, lässt sich schliessen, dass Säure mit weniger als 0,01 % Eisengehalt keinen praktisch in Betracht kommenden Einfluss ausübt. Ob der thatsächlich vorhandene Eisengehalt unter dieser Grenze liegt, lässt sich rasch auf folgende Weise feststellen: Eine Probe von etwa 10 bis 15 ccm der Säure übersättigt man mit wässerigem Ammoniak; entsteht nach Verlauf einiger Minuten keine Trübung durch Eisenoxydhydrat, so enthält die Schwefelsäure höchstens 0,008 % Eisen. Säure von 0,005 % Eisengehalt färbt sich noch sofort blau mit Ferrocyankalium, bezw. rot mit Rhodankalium. Falls also eine Akkumulatorensäure mit Ferrycyankalium und Rhodankalium Eisenreaktion giebt, nicht aber mit Ammoniak, so dürfte sie hinsichtlich ihres Eisengehaltes nicht zu beanstanden sein.

Herr Ingenieur Liebenow-Berlin: Ich möchte darauf hinweisen, dass unsere Akkumulatorenfabrik seit vielen Jahren die Vorschrift giebt, dass die Schwefelsäure nicht mehr als 0,008 % Eisen enthalten darf. Diese Bestimmung ist auf Grund von Messungen erlassen, welche mein Kollege Dr. Lucas, der hier neben mir sitzt, im Jahre 1894 im Laboratorium der A. F. A. G. angestellt hat. Auch habe ich mir seiner Zeit in München bereits erlaubt, hierauf hinzudeuten. Es wurde damals, wenn ich nicht irre von Herrn Dr. Quincke, angezweifelt, dass das Faradaysche Gesetz für alle flüssigen Leiter immer Geltung habe, und ich gestattete mir zu erwidern, dass man künstlich leicht scheinbare Ausnahmen herstellen könne. Wenn man nämlich dem Elektrolyten eines Akkumulators Eisen zusetze, so wandere dasselbe beständig zwischen den Elektroden hin und her und übertrage direkt Sauerstoff von der einen zur anderen, so dass die Stromausbeute herabgesetzt werde. Aehnlich wirke Chrom. Das Wesentliche ist, dass die zugesetzten Salze eine doppelte Oxydationsstufe besitzen.

Herr Prof. Elbs: Es stimmt die Zahl auffällig mit derjenigen, welche ich unabhängig von Herrn Liebenow aufgefunden habe. Man wird also allgemein sagen dürfen: es genügt nicht, die Säure mit Schwefelwasserstoff zu reinigen, sondern man wird verlangen müssen, dass keine Metalle mit wechselnder Valenz darin enthalten sind.

Herr Prof. Haber: Ich bitte, mir zwei Bemerkungen zu gestatten. Die Angabe, dass Manganisalze die gleiche Farbe in Lösungen besitzen wie Permanganat, ist mir früher bei Rose begegnet, der in seinem Lehrbuch der analytischen Chemie sagt, dass die Reaktion mit Bleisuperoxyd, welche in der qualitativen Analyse als höchst empfindlicher Mangannachweis benutzt wird, nicht auf Uebermangansäurebildung, sondern auf Entstehung fast identisch gefärbten Manganisalzes in der Lösung beruht. Was den Eisengehalt der Schwefelsäure anbelangt, so kann ich darauf hinweisen, dass ich bereits vor zwei Jahren in meinem „Grundriss der technischen Chemie" auf Grund mehrseitiger Informationen aus der Technik die Bemerkung aufgenommen habe, dass die Akkumulatoren nur überaus geringe Mengen von Eisen in der Schwefelsäure enthalten dürfen.

Herr Dr. Marquart-Kassel: Es ist richtig, dass die Akkumulatorenfabrik Hagen, bezw. Berlin seit einigen Jahren die Vorschrift aufgenommen hat, dass die Säure nur einen gewissen Eisengehalt haben dürfe. Die Prüfungsmethode ist aber, soviel ich mich erinnere, eine ziemlich komplizierte, und ich möchte daher vorschlagen, dass die von Herrn Prof. Elbs gegebene Methode allgemein eingeführt werde.

Herr Ingenieur Liebenow: Wenn ich eine Untersuchung zu machen habe, nehme ich gewöhnlich Ammoniak.

Präsident: Erlauben Sie noch eine Frage, Herr Kollege. Würde es sich bei der leichten



Beschaffung des Schwefelsäureanhydrids nicht empfehlen, da es doch wohl eisenfrei sein wird, an Ort und Stelle für den Akkumulatorenbetrieb die Schwefelsäure durch Hinzufügen von Wasser daraus darzustellen?

Herr Prof. Elbs: Ich habe diesen Gedanken auch schon gehabt. Aber Schwefelsäureanhydrid enthält im allgemeinen Flugstaub, und wenn man dasselbe im Wasser löst, so findet man in der Regel einen Eisengehalt, der nicht kleiner ist als der Eisengehalt der gewöhnlichen gereinigten Handels-Schwefelsäure.

Herr Dr. Lepsius: Ich möchte mir erlauben zu bemerken, dass das Anhydrid in eisernen Apparaten hergestellt wird, dass es deshalb nicht ganz leicht sein wird, das Eisen vollkommen auszuschliessen, obwohl man annehmen kann, da das Eisen ausserordentlich wenig angegriffen wird, dass wesentlich weniger Eisen darin vorhanden sein wird, als in der gewöhnlichen Säure. Eine ganz eisenfreie Schwefelsäure wird jedoch auch auf diesem Wege kaum zu erzielen sein.

Herr Prof. Lunge: Ich wollte dasjenige, was Herr Dr. Lepsius sagt, auch erwähnen, aber noch hinzufügen, dass das Schwefelsäureanhydrid in Eisengefässen versandt wird, womit eine weitere Quelle der Verunreinigung eintritt. In kleinen Quantitäten kann man es allerdings in Glasgefässen verschicken, nicht aber in grossen. Ferner möchte ich darauf hindeuten, dass mit der bekannten kolorimetrischen Rhodanprobe, durch Hinzufügung einer ätherischen Ausschüttelung verbessert, man wohl die schärfsten Bestimmungen in kurzer Zeit vornehmen, also nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Bestimmung in wenigen Minuten anstellen kann.

Präsident: Meldet sich sonst noch jemand zur Diskussion?

Herr Prof. Lorenz: Ich möchte nur eine Komitee-Mitteilung machen. Herr Professor Werner hat mir mitgeteilt, dass er eine Ausstellung von 600 Kobalt-Ammoniaksalzen und anderen komplexen Salzen in seinem Laboratorium veranstaltet hat und diejenigen, die sich dafür interessieren, zur Besichtigung einladet. Die Ausstellung befindet sich im Universitätslaboratorium, in dem kleinen Hause vor dem Polytechnikum.

Präsident: Ich möchte nunmehr Herrn Dr. Goldschmidt bitten, uns noch eine Mitteilung über die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen zu machen.

Herr Prof. Dr. H. Goldschmidt-Heidelberg:

DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT BEI ELEKTROLYTISCHEN REDUKTIONEN.

Die Versuche, über die meine Mitteilung handelt, beschäftigen mich schon seit zwei Jahren. Sie sind noch nicht so abgeschlossen, wie ich es wünschen würde. Indessen möchte ich sie nicht länger zurückhalten, vielmehr halte ich es für richtig, sie den Fachgenossen zu unterbreiten, um mir ein Urteil über den Wert oder Unwert derselben bilden zu können.

Durch die Beschäftigung mit der Reaktionskinetik organischer Prozesse wurde ich angeregt, die Beziehung zwischen Reduktionsgeschwindigkeit und Konzentration des zu reduzierenden Stoffes bei elektrolytischen Reduktionen zu studieren. Ich dachte diese Frage auf folgende Weise lösen zu können: Wird z. B. Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung reduziert, so entweicht bei hinreichender Stromstärke ein Teil des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffes gasförmig, ein anderer Teil wird zur Reduktion des Nitrobenzols verbraucht. Vermindert man die Stromstärke successive, so wird schliesslich ein Punkt erreicht, bei dem kein Wasserstoff mehr entweicht. Die Stromstärke in diesem Punkt ist proportional der Reduktionsgeschwindigkeit. Denn da der in der Zeiteinheit an der Kathode entladene Wasserstoff der Stromstärke proportional ist, und der Wasserstoff mit einer äquivalenten Menge Nitrobenzol reagiert, so muss Proportionalität zwischen der Stromstärke und der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen. Wenn man bei verschiedenen Konzentrationen des Nitrobenzols, bei sonst gleich gehaltenen Bedingungen die Stromstärken aufsucht, bei denen die Wasser-

stoffentwicklung an der Kathode aufhört, so hat man die nötigen Daten, um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des zu reduzierenden Körpers festzustellen. Macht man die Annahme, dass bei derartigen Prozessen das Gesetz von Wilhelmy gültig ist, so kommt man zur Formel

$$J_m = C \times \text{Const.},$$

worin J_m die maximale Stromstärke, und C die Konzentration des zu reduzierenden Körpers bedeutet.

Um dieses Gesetz zu prüfen, hat zunächst Herr Josef Malzi in der Weise Versuche angestellt, dass er in einem mit einer alkoholisch-alkalischen Lösung der zu reduzierenden Stoffe beschickten Gefäss zwei Elektroden in der Weise anbrachte, wie in einem Widerstandsgefäss von Arrhenius. Die Anode war stets aus Platin, die Kathode aus verschiedenem Material, Platin blank, Platin platiniert, Nickel und Kupfer. Der hindurchgeleitete Strom wurde mittels eines Milliampèremeters gemessen. Zum Rühren der Lösung wurde Wasserstoffgas hindurchgeleitet. Der Strom war anfangs so stark gewählt, dass deutliche Gasentwicklung an der Kathode stattfand, durch Einschalten von Widerständen wurde er so lange abgeschwächt, bis keine Gasblasen mehr sichtbar waren. Diese Methode ist mit vielen Fehlern behaftet. Um das Auftreten der Blasen zu beobachten, ist es nötig, mit dem Durchleiten von Wasserstoff von Zeit zu Zeit aufzuhören. Dadurch treten Konzentrationsänderungen an den Elektroden auf, die die Resultate stark beeinträchtigen. Immerhin war es möglich, durch gleichmässiges Arbeiten das Verschwinden der Wasserstoffbläschen bei denselben Stromstärken zu erreichen. Als nun die so erhaltenen Werte in die obige Formel eingesetzt wurden, zeigte es sich, dass die erwartete Proportionalität zwischen maximaler Stromstärke und Konzentration ausblieb. Vielmehr nahmen die Konstanten mit wachsender Konzentration sehr stark ab. Dies deutete darauf hin, dass eine Reaktion von niedrigerer Ordnung, als der ersten, vorlag. Mit Hilfe der bekannten van't Hoffschen Formel zur Berechnung der Ordnungszahl der Reaktion, die hier die Form annimmt

$$n = \frac{\log J_m - \log J_m'}{\log C - \log C'},$$

konnte aus zahlreichen Versuchen berechnet werden, dass $n = \frac{2}{3}$ ist. Danach würde die Beziehung zwischen maximaler Stromstärke und Konzentration lauten

$$J_m = C^{2/3} \times k.$$

Von der grossen Zahl Versuchsreihen, die mit Nitrobenzol, den drei Nitrotoluolen, Azoxybenzol, Azoxyphenetol und Azobenzol mit verschiedenen Elektroden und verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, sei hier eine einzige angegeben. Sie bezieht sich auf Nitrobenzol in einer Lösung von 693 ccm 95prozentigem Alkohol, 307 ccm Wasser und 4 g Aetznatron. Die Kathode war eine Scheibe aus blankem Platin von 4 cm Durchmesser, die Anode eine in der Mitte durchbohrte Platinscheibe von 3,2 cm Durchmesser, Breite des Platins 1,2 cm, Temperatur 25°:

C	J_m	$\frac{J_m}{C}$	$\frac{J_m}{C^{2/3}}$
0,01	0,017	1,7	0,366
0,025	0,030	1,2	0,350
0,050	0,047	1,06	0,346

Ich will mich mit der Besprechung dieser Versuche nicht länger aufhalten, sondern mich sofort einer anderen Versuchsanordnung zuwenden, die es gestattet, den Punkt der beginnenden Wasserstoffentwicklung auf objektivem Wege festzustellen. Bei diesen Versuchen hatte ich mich der trefflichen Unterstützung des Herrn Dr. Jean Billitzer zu erfreuen, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank sage. Bei der neuen Anordnung waren Kathode und Anode durch eine Thonzelle getrennt. Die Zelle war mit zehnprozentiger wässeriger Natronlauge gefüllt, in welche die Anode, eine Platinscheibe von 2,7 cm Durchmesser, eintauchte. Die Kathode war eine Nickelinscheibe von 4 cm Durchmesser; sie befand sich in einem Glascylinder, der mit der Lösung des zu reduzierenden Körpers gefüllt war. Das Lösungsmittel war dasselbe, wie bei den obigen Versuchen. Das Prinzip der Methode beruht auf folgender Ueberlegung. Die Polarisation in der Zelle wird, so lange das Nitrobenzol allen Wasserstoff absorbieren kann, kleiner sein, als bei grösseren Stromstärken, bei denen Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftritt, und

zwar wird die Spannung der Polarisation um so geringer sein, je weiter man noch vom Punkt der Wasserstoffentwicklung entfernt ist. Sie wird mit wachsender Stromstärke steigen, bis die maximale erreicht ist. Von da ab wird sie bei weiterem Anwachsen der Stromstärke nur noch langsam ansteigen. Konstruiert man sich also eine Kurve mit den Stomstärken als Abscissen, den zugehörigen elektromotorischen Kräften der Polarisation als Ordinaten, so wird die Kurve einen Knickpunkt zeigen müssen, der der maximalen Stromstärke entspricht. Die Messung des Polarisationsstromes wurde in der Weise ausgeführt, dass ein Stimmgabelunterbrecher, wie er von Le Blanc (Zeitschr. für phys. Chemie, 5, 470) beschrieben ist, zur Anwendung kam. Als Messinstrument diente ein Kapillarelektrometer.

Die Bestimmungen waren bei dem intermittierenden Strom lange nicht so genau, wie sie bei kontinuierlichem Stromdurchgang sind. Immerhin genügten sie dem Zwecke.

Um zu zeigen, inwieweit die Versuche eine Entscheidung über die maximale Stromstärke zu geben gestatten, seien die Ergebnisse, die mit Nitrobenzollösungen bei 25° erzielt wurden, graphisch wiedergegeben. Als Ordinaten sind die Centimeter der Messbrücke genommen. Die Richtungsänderungen der Kurven treten sehr deutlich hervor. Die Knickpunkte erfolgen, wie vorauszusehen war, stets bei derselben elektromotorischen Kraft des Polarisationsstromes (Fig. 99).

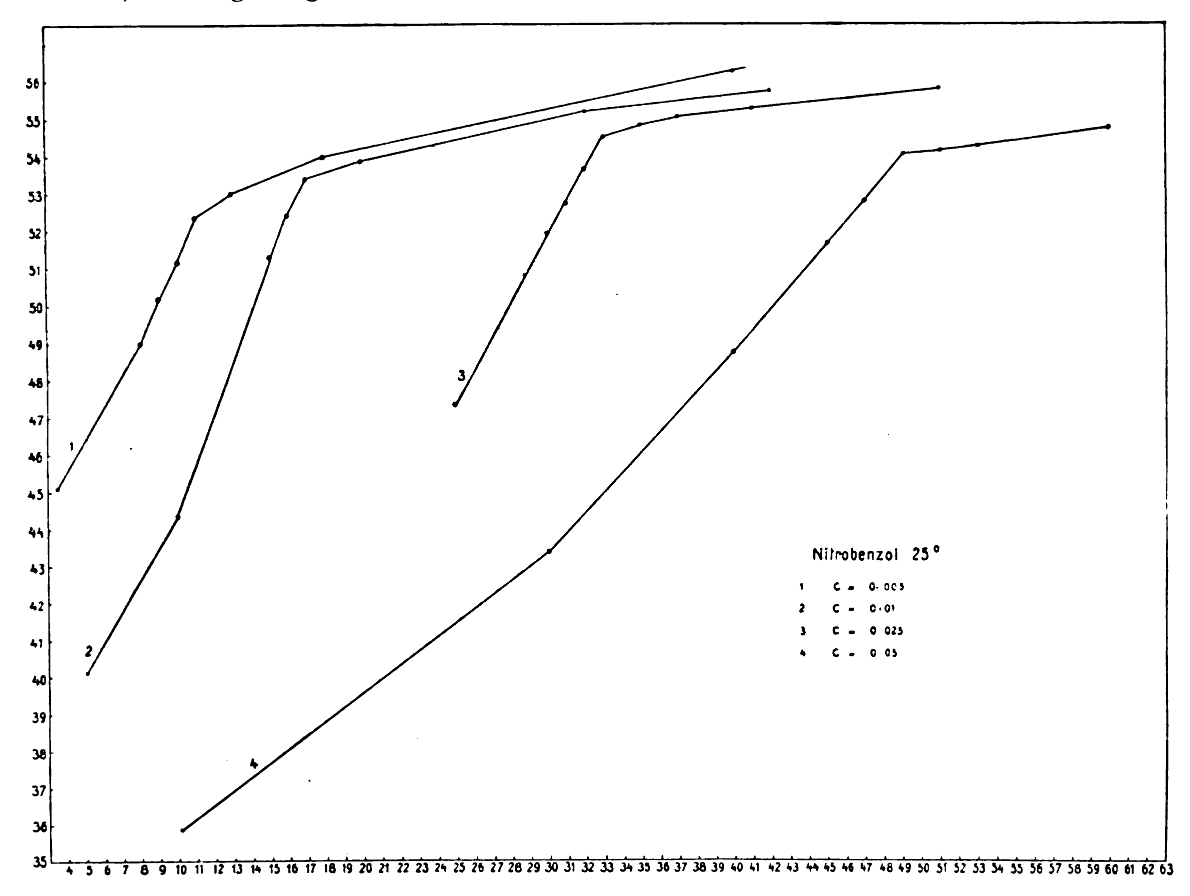


Fig. 99.

In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen, die maximalen Stromstärken, der Quotient $\frac{J_m}{C^{2/3}}$ und die beobachteten elektromotorischen Kräfte der Polarisation π angeführt:

C	J_m	$J_m C^{2/3}$	π
0,005	0,011	0,376	2,00
0,01	0,017	0,366	2,03
0,025	0,033	0,373	2,09
0,05	0,049	0,360	2,07

Derartiger Versuchsreihen wurde eine grosse Anzahl ausgeführt. Ausser Nitrobenzol wurden noch die drei Nitrotoluole, Azobenzol und Azoxybenzyl untersucht, und zwar sämtliche Substanzen bei 25, 35 und 45°. Sie alle ergeben die Gültigkeit des Gesetzes

$$J_m / C^{2/3} = \text{Const.}$$

Dieser Befund steht nicht in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen Prof. Habers. Letztere sind aber mit Stromstärken ausgeführt, die von der maximalen Stromstärke, der Grenze der Wasserstoffentwicklung, noch weit entfernt sind.

Da $C^{2/3}$ die Konzentration im Querschnitt bedeutet, so scheint mir dies darauf hinzuweisen, dass die Reduktion nur an der Oberfläche der Platte, da, wo Metall und Flüssigkeit zusammenstossen, stattfindet. Ich möchte aber diese Erklärung nur als eine vorläufige ansehen und werde eine bessere sehr dankbar annehmen.

Noch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass der Temperaturkoëffizient der elektrolytischen Reduktion ein sehr kleiner ist. 10° Temperaturunterschied vergrössern die Geschwindigkeitskonstante nur um ungefähr ein Drittel. Dies stimmt mit den Beobachtungen Habers und Tafels überein.

Was den Einfluss des Kathodenmaterials betrifft, so haben die älteren, auf der Beobachtung der Gasblasen basierten Versuche ergeben, dass blankes Platin, Nickel und Kupfer dieselben Konstanten geben, platiniertes Platin hingegen viel grössere. Da indessen bei den drei erstgenannten Metallen die Kathoden an Platindrähten befestigt waren, dürfte dieses gleichartige Verhalten vielleicht darauf zurückzuführen sein, was mir aus den wichtigen Versuchen von Caspary hervorzugehen scheint. Unter Anwendung der neuen Versuchsanordnung sind erst sehr wenig Versuche in dieser Richtung unternommen worden. Sie sollen zunächst noch weiter ausgedehnt werden.

Herr Prof. Dr. Haber-Karlsruhe: Ich habe den Vorzug gehabt, diese Untersuchungen schon früher zu kennen, und habe ihrer bereits in der Publikation gedacht, die Herr Dr. Goldschmidt anzuziehen die Liebenswürdigkeit hatte. Es ist bemerkenswert, dass die von Herrn Goldschmidt erwähnte lineare Beziehung zwischen Konzentration des Depolarisators und Stromstärke bei konstantem, gegebenem Potential sich allerdings auf die niederen Stromdichten beschränkt. Sobald man eine gewisse Stromdichte überschreitet, so ändern sich die Verhältnisse und die Stromdichten wachsen langsamer als die Konzentrationen. Dagegen habe ich bei geringen Stromstärken nur Uebereinstimmendes gefunden.

Herr Dr. Löb-Bonn: Ich möchte mir nur eine kurze Bemerkung gestatten. Wenn die maximale Stromstärke, welche Sie anwenden, bevor die Wasserstoff-Entwicklung eintritt, ein Maass für die Reaktionsgeschwindigkeit ist, so sollte man annehmen, dass bei unangreifbaren Elektroden diese Grösse denselben Wert behält. Nun haben Sie aber selbst darauf hingewiesen, dass die Ueberspannung bei der Wasserstoffentwicklung eine grosse Rolle spielen kann, und dies ist speziell bei Quecksilber-Elektroden der Fall. Aus anderen Gesichtspunkten habe ich mich einer Versuchsordnung bedient, die vielleicht zur Behandlung dieser Frage geeignet ist. Wenn man alkoholische Natronlauge mit Quecksilberkathoden in Gegenwart von Nitrobenzol elektrolysiert, so kann man bei beträchtlichen Stromstärken reduzieren, ohne dass Wasserstoffentwicklung eintritt. Nimmt man in alkalischer Lösung die maximale Stromstärke, bei welcher noch keine Amalgambildung auftritt, als Maass der Reaktionsgeschwindigkeit, so fällt für diesen Fall die Komplikation einer Ueberspannung, welche die Gasbildung erfordert, weg.

Herr Professor Dr. Foerster: Die Frage nach der Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen hat im letzten Semester im Dresdener Laboratorium Herrn Dr. Müller beschäftigt, der Ihnen gern, wenn er nicht durch eine militärische Uebung verhindert worden wäre, seine Ergebnisse vorgetragen hätte. Ich will von diesen hier kurz die auf die Frage nach dem Einfluss des Elektrodenmetalles auf die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglichen andeuten. Es besteht ja die Möglichkeit, zunächst, ganz ebenso wie es Herr Prof. Tafel in seinen kürzlich veröffentlichten Arbeiten gethan hat, die Ergebnisse der Kasparischen Untersuchung



über die Ueberspannung mit dem Verhalten der reduzierbaren Elektrolyte an verschiedenen Kathodenmetallen in Verbindung zu setzen. Es haben sich damit auch eine grosse Menge Thatsachen deuten lassen; allein keineswegs alle Thatsachen. Es stellte sich heraus, dass manche Metalle, Kupfer, Zink, Eisen, geeignet sind, in gewissen Fällen auf die Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion stark beschleunigend einzuwirken, ohne dass die gleiche Wirkung an anderen Elektroden zu erreichen war, an denen infolge der Ueberspannung höhere Potentiale bestehen, als gerade in den hier erwähnten Fällen. Es muss also bei der elektrolytischen Reduktion unter Umständen ein spezifischer katalytischer Einfluss des Kathodenmetalles angenommen werden. Im übrigen möchte ich, gestützt auf mancherlei Erfahrung, glauben, dass die Konzentration, welche Herr Goldschmidt in seine Gleichung eingesetzt hat, doch vielleicht nicht diejenige ist, die an der Elektrode herrscht. Namentlich bei glatten Elektroden muss man ausserordentlich vorsichtig sein, die im Elektrolyten herrschende Konzentration mit der Konzentration an der Elektrode gleichzusetzen.

Herr Prof. Dr. Nernst: Ich möchte speziell zu dem eine Bemerkung machen, was Herr Dr. Foerster in Bezug auf die Experimentalanordnung gesagt hat. Hätte Herr Dr. Goldschmidt drei Elektroden angewendet, so hätte er die Messungen vielleicht einfacher und exakter machen können. Was die Formel anbelangt, so glaube ich doch, dass man die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit an der Elektrode mit mathematischer Sicherheit entwickeln kann. Die Reaktion spielt sich unmittelbar an der Elektrodenfläche ab, und wir wissen, dass wir dort die Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis zum übrigen unendlich gross setzen dürfen, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogenen Systeme lediglich auf Diffusionsgeschwindigkeiten zurückgeführt wird. Nehmen wir das an, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit einfach die Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators, d. h. die Formel müsste richtig sein. Ich kann also Herrn Kollege Foerster nicht zustimmen; ich glaube, dass gerade die Konzentration im Elektrolyten hier einzusetzen ist, nicht diejenige an der Elektrode, die sehr viel kleiner ist. Wenn die von Herrn Goldschmidt zuerst aufgestellte Formel, die von der Theorie mit Notwendigkeit gefordert wird, nicht stimmt, so möchte ich gegen die Beobachtungsmethode ein Bedenken erheben. Wie steht es, wenn kein Depolarisator vorhanden ist? Ich glaube, man kann die Messung nur so genau ausführen, dass man analysiert, wie viel sich umgesetzt hat.

Herr Prof. Dr. Goldschmidt: Was den Einwand des Herrn Prof. Foerster anbelangt, so haben wir auf die Konzentrationsänderungen sehr geachtet; wenn man keinen Wasserstoff durchleitet, wird der Versuch ganz unregelmässig. Leitet man Wasserstoff in gewissen Geschwindigkeiten durch, so macht es nichts aus, ob man die Blasen rascher oder weniger rasch durchgehen lässt. Dies deutet doch darauf hin, dass die Konzentrationsänderungen an der Elektrode, so gut es eben geht, beseitigt worden sind. Wenn Herr Prof. Nernst fragt, weshalb ich nicht drei Elektroden angewendet habe, so muss ich gestehen, dass ich während eines ganzen Semesters derartige Versuche gemacht habe, ohne indessen brauchbare Resultate zu erhalten. Die schönen Wasserstoffelektroden, die Herr Prof. Nernst hier vorgeführt hat, werden mich veranlassen, es mit dieser Versuchsanordnung nochmals zu versuchen.

Was endlich den Gang der Potentiale anbelangt, wenn kein Depolarisator vorhanden ist, so haben wir dies untersucht und dabei eine Kurve bekommen, die anfangs steil und dann fast geradlinig fortlaufend verlief. Diese Kurve lag immer etwas oberhalb derjenigen Kurve, die wir beobachteten, wenn wir die Knickpunkte aufsuchten; es war immer ein Unterschied von etwa $^1/_{10}$ Volt. Woran das liegt, das konnte ich nicht herausbringen, aber es ist eine Thatsache, die wir sehr oft beobachtet haben.

Herr Dr. Bodenstein-Leipzig: Ich wollte wesentlich dasselbe sagen, was Herr Professor Nernst zuerst bemerkte, nämlich dass die Sache von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängt und hierauf der Unterschied zwischen den Herren Tafel und Haber zurückzuführen ist. Herr Tafel verwendet schwer reduzierbare Stoffe,



Caffeïn und dergleichen, Herr Haber kleine Stromdichten, und es ist die Substanz im stande, hinreichend schnell an die Kathode zu diffundieren. Es ist deshalb die Konzentration in der Lösung maassgebend. Bei Herrn Goldschmidt ist die Substanz nicht im stande, schnell zur Kathode zu diffundieren, und infolgedessen treten diese Erscheinungen auf.

Herr Dr. Goldschmidt: Zu den Bemerkungen des Herrn Prof. Nernst, betreffend die Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System, möchte ich bemerken, dass ich ja eingehende Versuche mit heterogenen Flüssigkeiten gemacht habe (Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 235), wobei sich die theoretische Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Konzentration als gültig erwies.

Herr Prof. Lorenz: Ich möchte bei dieser Gelegenheit mir erlauben, auf eine Arbeit hin-

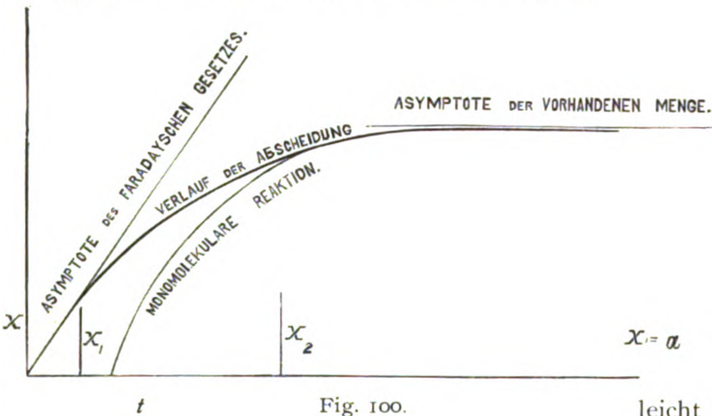


Fig. 100.

zuweisen, die in den letzten Semestern bei mir ausgeführt worden ist in Gemeinschaft mit Herrn Siegrist, und die ebenfalls das Thema der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit behandelt. Es können durch diese vielleicht die verschiedenen Widersprüche und Meinungen, die hier aufgetaucht sind, wenn auch nicht eine Erklärung finden, so doch von einer anderen Seite ein Licht erhalten. Wir haben nämlich Gemische von Schwefelsäure und Kupfersulfat elektrolysiert, und zwar war das Kupfersulfat möglichst verdünnt in der Schwefelsäure enthalten. Wir haben diese Gemische unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln und unter Anwendung einer bestimmten, in Bezug auf die Tourenzahl genau geregelten Rührgeschwindigkeit bei höheren Stromdichten elektrolysiert, so dass wir an der Kathode gleichzeitig eine Mischung von Kupfer und Wasserstoff bekamen. Der Wasserstoff entwich gasförmig, während das Kupfer sich auf der Elektrode niederschlug. Natürlich ist für die beiden Körper gleichzeitig das Faradaysche Gesetz erfüllt, und wir haben uns nun die Frage vorgelegt: Was mag wohl bei einer solchen Versuchsanordnung, wenn man die Bedingungen möglichst exakt inne hält — natürlich kann man nicht so stark umrühren, dass jede Konzentrationsänderung überhaupt ausgeschlossen ist —, das Kupfer für sich allein für eine Stromausbeute besitzen? Bezeichnen wir mit x die zur Zeit t ausgeschiedene Menge Kupfer und tragen wir diese Grössen in ein Koordinatensystem ein, so erhalten wir ein Kurvenbild, das folgendermaassen aussieht (vergleiche Fig. 100).

Ist die Kupferlösung entsprechend konzentriert, so kann sich die Kurve im Anfang bei Anwendung bestimmter Stromdichte und Rührgeschwindigkeit dem Faradayschen Gesetz anschliessen, welches man sich (vergl. Fig. 100) durch eine gerade Linie darstellen kann. Gegen Ende ihres Verlaufes strebt sie der Asymptote der ursprünglich vorhandenen Menge zu, in dem Maasse, als das Kupfer fast völlig aus der Lösung verschwindet. Nun haben wir uns gefragt, ob sich diese Kurve nicht vielleicht nach den chemodynamischen Gleichungen berechnen lasse, d. h. ob wir eine mathematische Beziehung zwischen x und t finden können, die den Verlauf der Kurve darstellt. Und da hat sich nun ergeben, dass unter bestimmten Versuchsbedingungen, die bei allen Versuchen eingehalten werden können, d. h. wenn die Lösungen ausserordentlich verdünnt sind, man die Gleichung der monomolekularen Reaktion anwenden kann. Es fällt dann das Kupfer vom Punkte x_2 bis zum Punkte $x = a$ (siehe Fig. 100) mit ziemlicher Genauigkeit nach der monomolekularen Gleichung aus. Extrapolarisieren wir nun die Kurve vom Punkte x_2 rückwärts nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion, so sehen wir, dass dieselbe sich immer mehr und mehr von dem thatsächlichen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit (nach rückwärts gerechnet) entfernt. Diese selbst

geht allmählich asymptotisch in das Faradaysche Gesetz über. Von vorne betrachtet geht also die Stromausbeute-Kurve allmählich von der geraden Linie des Faradayschen Gesetzes in den extremen Fall der monomolekularen Reaktion über. Auf dem Zwischengebiet, wo die Kurve vom Faradayschen Gesetz abweicht, giebt es eine Strecke, wo wir schreiben können

$$-\frac{dx}{dt} = K \cdot C^{2/3}.$$

Wir haben bei unseren Versuchen eine ziemlich lange derartige Strecke bekommen, wo die Integralformel dieser Gleichung recht gut stimmt. Der ganze Vorgang des Abscheidungsverlaufes, innerhalb der Versuchsanordnung, wie wir sie getroffen haben, spielt sich also für das Kupfer zwischen den beiden Differenzialgleichungen

$$(1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{dx}{dt} = \varphi\,(a - x)^0$$

und

$$(2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{dx}{dt} = K\,(a - x)^1$$

als Grenzen ab. Hierbei ist Gleichung (1) das Faradaysche Gesetz, Gleichung (2) die monomolekulare Reaktion. Während des Verlaufes der Elektrolyse geht die Konstante φ des Faradayschen Gesetzes allmählich in die Geschwindigkeitskonstante K der monomolekularen Reaktion über, während gleichzeitig der Exponent von 0 bis 1 wächst. In den Zwischenstadien finden sich gebrochene Exponenten, wie z. B. $^2/_3$, ausgeprägt. Ich habe versucht, den allgemeinen Differenzialansatz für unsere Kurve aufzustellen, mit Hilfe meines Freundes Prof. Hirsch ist es mir aber bisher nur gelungen, die Integralgleichung zwischen x und t zu finden, von deren Wiedergabe ich hier absehe. Bei ihrer Differenzierung ist nichts Einfaches zu erhalten.

Herr Prof. Dr. Goldschmidt: Ich möchte nur bemerken, dass der Fall mit dem Kupfersulfat mit den von mir untersuchten Reduktionen vielleicht nicht direkt verglichen werden kann; denn hier hat man es mit zwei Elektrolyten zu thun, während ich nur einen Elektrolyten anwandte.

Präsident: Herr Prof. Haber hat sich noch zwei Minuten erbeten, um Ihnen einige neue Widerstände der Firma W. C. Heraeus vorzuführen.

Herr Prof. Dr. F. Haber-Karlsruhe:

VORFÜHRUNG NEUER WIDERSTÄNDE VON W. C. HERAEUS.

Meine Herren! Sie werden sich von der vorjährigen Versammlung, der ich selbst nicht beigewohnt habe, der Vorführung eines interessanten Widerstandsmaterials durch Herrn Heraeus entsinnen. Ich habe an diesen Widerständen schon um deswillen besonderes Interesse genommen, weil ich mir von ihnen eine vollkommene Widerstandsfähigkeit gegen ätzende Gase und Dämpfe versprach, die bei elektrochemischen Versuchen manchmal kaum zu vermeiden sind. Die Firma W. C. Heraeus hat die Güte gehabt, mir die vorliegenden Stücke zur Verfügung zu stellen. Herr Victor Rodt hat unter meiner Leitung vergeblich versucht, einen solchen Widerstand durch Einwirken von Bromdampf, Salzsäure, Salpetersäure zu ruinieren, der Widerstand wurde danach durch Ueberlasten erhitzt, um anhaftende Teile dieser Agentien zu verjagen, und zeigte sich nachher bis auf minimale Werte ungeändert. Er vertrug es auch, gelegentlich heftig mit der Bunsenflamme erhitzt zu werden, ohne bleibende Zustandsänderung zu erfahren. Ich glaube deshalb, diese Stücke, welche die Firma W. C. Heraeus von 1 bis 150 Ohm herstellt, als Ballastwiderstände und für alle Zwecke, bei denen ein annähernd konstanter Widerstand erwünscht ist, der gegen chemische Einflüsse wie gegen Ueberlastung gleich hohe Resistenz besitzt, empfehlen zu dürfen. Ihrer präzisionstechnischen Anwendbarkeit bin ich nicht näher getreten. Eine Annehmlichkeit liegt darin, dass die zulässige Belastung nur durch die Haltbarkeit der Isoliermasse begrenzt wird, in der die Stabenden eingebettet sind. Bei den vorliegenden Stücken war nach Angabe der Firma

Widerstand in Ohm	100	25	10	5	2	1
Maximalbelastung in Amp. . . .	0,22	0,4	0,66	0,8	1,26	1,55

Der Widerstand von 25 Ohm hat eine Belastung mit 1 Amp. erfahren. Dabei ist, wie Sie sehen, die Isoliermasse ins beginnende

Schmelzen geraten, aber der Widerstand selbst hat dabei nicht gelitten. In Metallklemmen gefasst, wie Sie dies an diesen anderen Mustern sehen, vertragen die Stücke mehrfach höhere Belastung.

Diese Steingutstäbe mit Platinsiliciumdecke können nicht mit höherem Widerstand als 150 Ohm gefertigt werden. Durch Einschneiden einer Spirale, welche die leitende Schicht in ein langes Schraubengewinde verwandelt, oder besser noch, durch Aufziehen fadenförmiger Platinsiliciumkörper auf Steingutstäbe werden hingegen Widerstände von vielen tausend Ohm erhalten. Sie sehen hier ein solches Stück mit eingeschnittener Spirale von 1000 Ohm Widerstand, eines mit aufgewundenem Platinsiliciumfaden von 7000 Ohm. Ich habe durch diesen 1000 Ohm-Widerstand eine Batterie von 112 Volt kurz geschlossen. Er wurde dabei sehr heiss, so dass man seine Glasumhüllung nicht mehr anfassen konnte, aber nach dem Abkühlen erwies er sich in seiner Leitfähigkeit ungeändert. Es ist eine originelle Eigenschaft der mit Platinsilicium überzogenen Steingutstäbe, dass man keinen dauernden Kontakt durch blosse Berührung mit Leitern erreichen kann. Wenn man an zwei parallel gelagerten und hintereinandergeschalteten Stäben durch Aufdrücken eines Kupferbügels einen Nebenschluss herzustellen versucht, so gelingt dies nur für den ersten Moment der Berührung. Das hat der Firma W. C. Heraeus die eigenartige Montage dieser Stäbe in Metallrohre ohne Isolation ermöglicht, die Sie hier vor sich sehen, und die für Heizzwecke von Interesse ist.

Präsident: Ich konstatiere mit Vergnügen, dass wir unser reichhaltiges Programm vollständig durchgearbeitet haben, ich schliesse damit die Sitzung.

Schluss der Sitzung um 6 Uhr.

Die auf Seite 209 erwähnten Berichte der Ortsgruppen Frankfurt und Zürich lauten:

1. BERICHT DER ORTSGRUPPE FRANKFURT.

Herr Prof. Dr. *M. Le Blanc*-Frankfurt.

Die Ortsgruppe hat im letzten Vereinsjahre vier Versammlungen abgehalten, über die bereits in dieser Zeitschrift berichtet worden ist. Die Mitgliederzahl ist von 36 auf 41 gestiegen. Der Vorstand für das nächste Jahr besteht aus den Herren Prof. Dr. Freund, I. Vorsitzender, Direktor Dr. Lang, II. Vorsitzender, Pfleger, Schriftführer und Kassierer. Es darf noch bemerkt werden, dass die Ortsgruppe die Errichtung einer Gedenktafel am Geburtshause Wöhlers zu Eschersheim, zusammen mit zwei anderen chemischen Vereinen Frankfurts, in die Hand genommen hat.

2. BERICHT DER ORTSGRUPPE ZÜRICH.

Herr Prof. Dr. *R. Lorenz*-Zürich.

Die Ortsgruppe Zürich hat im Vereinsjahr 1899/1900 nur zwei wissenschaftliche Sitzungen, am 24. Juli 1899 und am 12. Februar 1900 abhalten können. Ueber dieselben ist bereits ausführlich in dieser Zeitschrift VI, 123 und 484 berichtet worden. Der Besuch derselben war ein befriedigender. Die Vorbereitungen für die kommende Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft nahmen die übrige verfügbare Zeit in Anspruch.

Schon in der ersten Sitzung wurde der derzeitige Vorstand: Lorenz, I. Vorsitzender, Schmidt, II. Vorsitzender, Schall, Schriftführer und Kassierer, als Festkommission mit dem Recht der Cooptation erwählt. Die Mitgliederzahl der Ortsgruppe war von 19 (l. c. V, 376) auf 23 gestiegen.

Die erste Hauptversammlung ausserhalb der Grenzen des Deutschen Reichs und die eigenartigen Verhältnisse Zürichs erforderten dementsprechende Beratungen, d. h. eine Anzahl Komiteesitzungen. Hier verdient die wertvolle und ausgiebige Mithilfe des Herrn Direktor Dr. O. Schmidt und diejenige des Herrn Dr. Schall Erwähnung neben der schon l. c. VII, 100 hervorgehobenen Thätigkeit der Herren Professoren Lorenz und Constam, sowie des Herrn Dr. Baumann-Naef. Auch

die Opferwilligkeit von Mitgliedern der Ortsgruppe sei hervorgehoben.

Aber die Lösung der Aufgabe wurde besonders erleichtert durch das wohlwollende Entgegenkommen aller derjenigen Kreise, deren Beteiligung in irgend einer Art erwünscht sein musste. Ihnen allen den herzlichsten Dank.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber die dielektrische Kohäsion der Gase. E. Bouty. Comptes rendus **131**, 443—447 (1900). Befindet sich ein Gas zwischen den Platten eines Kondensators, so isoliert es für alle Werte des elektrischen Feldes unterhalb eines gewissen kritischen Punktes; oberhalb desselben gestattet es den Durchgang der Elektrizität. Dies kritische elektrische Feld ist ein Maass dessen, was Verf. die dielektrische Kohäsion der Gase nennt. Verf. hat nun die Abhängigkeit derselben vom Druck für die Gase Wasserstoff, Luft, Kohlensäure gemessen und fand, dass die kritische Spannung zunächst mit dem Druck stark fällt, um dann langsamer wieder zu steigen. Beim Minimum ist der Druck (p) und die Spannung (y) für

	p (cm)	y (Volt)
Wasserstoff . . .	0,046 bis 0,078	233,
Luft	0,025	300,
Kohlensäure . . .	0,035	373.

Die Kurven schliessen sich ziemlich gut einer Gleichung

$$\left(y - a - \frac{c^2}{p^2}\right)^2 = b^2 p \; (p + 2\pi)$$

an. a, b, c und π sind den Gasen eigentümliche Konstanten. Bezieht man die Werte dieser Konstanten auf Wasserstoff $= 1$, so ist für ein Gas annähernd $a = b = \frac{1}{c} = \frac{1}{\pi}$, jedoch ist die Uebereinstimmung nicht gross genug, um sie als feststehend zu bezeichnen. Bei hohen Drucken nähern sich die Kurven der Gleichung

$$y = a + b \; (p + \pi),$$

bei niedrigen Drucken asymptotisch der Gleichung

$$y = a + \frac{c^2}{p^2}.$$

H. D.

Dielektrische Kohäsion und explosive Felder. E. Bouty. Comptes rendus **131**, 469—471 (1900). Verf. vergleicht die Messungen von Wolf, der die Drucke der Gase (p) bestimmte, bei denen die zum Durchschlagen eines Funkens nötige Spannung (y) ein Minimum hat, mit seinen Ergebnissen bei geringen Drucken, auf Wolfs Einheiten umgerechnet (vergleiche vorstehendes Referat)

	Wolf	Bouty
Wasserstoff	$y = 62 + 65{,}1\,p$	$1{,}4 + 63{,}33\,p$,
Luft	$= 39 + 107\,p$	$1{,}59 + 119{,}1\,p$,
Kohlensäure	$= 72 + 102{,}2\,p$	$1{,}70 + 144{,}4\,p$.

Bei Wasserstoff fällt die Gleichheit des Faktors von p sofort ins Auge, bei den anderen Gasen ist die Uebereinstimmung weniger gut. Verf. ist der Ansicht, dass der Koëffizient von p dem Gas eigentümlich und ein Maass der „elektrischen Festigkeit“ oder „dielektrischen Kohäsion“ oder „electrical strenght“ ist, während die andere Konstante der Anteil der Elektroden oder ihrer Oberfläche, d. h der Flüchtigkeit der Metallpartikelchen, an der Durchlässigkeit für Elektrizität ist. Dieser Effekt würde also für Glas (des Verf. Versuche wurden in einem Glasgefäss angestellt, mit aussen liegenden Elektroden) 40 mal so klein sein, als bei dem von Wolf benutzten Messing. Für Wasserstoff ist die Elektrodenentfernung gleichgültig, für die andern Gase aber nicht, wie Wolf fand, woraus vielleicht die mangelnde Uebereinstimmung für diese zurückzuführen ist. Wolf hat eine annähernde Proportionalität zwischen dem Koëffizient von p und dem reciproken Wert der mittleren Weglänge zu erkennen geglaubt. Wolfs Werte geben aber nicht so gute Proportionalität, wie die von Bouty. Bezieht man den Koëffizienten von p und den Wert für $\frac{1}{l}$ auf Wasserstoff $= 1$, so erhält man

	Wolf	Bouty	$\frac{1}{l}$
Wasserstoff . . .	1	1	1,
Luft	1,644	1,880	1,860,
Kohlensäure . . .	1,570	2,280	2,734.

H. D.

Die dielektrische Kohäsion von Gasen und Dämpfen. E. Bouty. Comptes rendus **131**, 503—505 (1900). Verf. hat seine Messungen (vergl. vorstehende Referate) auf viele Gase ausgedehnt und hat gefunden, dass die in obigen Arbeiten erlangten Erfahrungen allgemeiner Natur sind. Z. B. hat man Wasserdampf wohl früher für einen absoluten Isolator gehalten. Gewöhnlich bedecken sich die Elektroden oder die Glaswände mit leitenden Laugen, die bei den Messungen störend wirken, geht man aber mit dem Druck auf 5 mm herab (bei 22°), so verschwindet der Ueberzug. Die Tabelle für Wasserdampf illustriert die Uebereinstimmung der Beobachtungen mit der Formel

$$y = 333 + 500\,p + \frac{0{,}00106}{p^2}.$$

Druck (cm)	y beob.	ber.
0,539	600	603,
0,396	525	531,
0,267	470	466,
0,077	385	389,
0,00723	560	538,
0,0055	640	686.

Die Gleichung wird identisch mit der S. 271 gegebenen, wenn man $\pi = 0$ setzt. Den analogen Gleichungen, d. h. Gleichungen der Form

$$y = a + bp + \frac{c}{p^2},$$

gehorchen sämtliche vom Verf. untersuchten Gase. Für eine grosse Anzahl von organischen Dämpfen, einschliesslich Wasser, ist der Wert für a annähernd derselbe, im Mittel von 12 Untersuchungen 357 (die Werte liegen zwischen 333 und 380), jedoch sind die Werte von b ziemlich verschieden. Verf. suchte die b-Werte mit den molekularen mittleren Weglängen zu vergleichen. Leider sind aber die vorliegenden Messungen der inneren Reibung unter zu wenig vergleichbaren Bedingungen gemacht. Man kann aber konstatieren, dass mit einigen Ausnahmen eine annähernde Proportionalität herrscht, analog der für Wasserstoff und Kohlensäure. H. D.

ANALYSE.

Elektroanalytische Fällung von Cadmium. Dmitry Balachowsky. Comptes rendus 131, 384—387 (1900). 1. In einer vorher elektrolytisch mit Kupfer bedeckten Platinschale werden 1,5 bis 2 g Cadmiumsulfat in 150 ccm Wasser gelöst. Auf 1 g Salz werden 5 ccm Salpetersäure (?) [1]) hinzugethan und die Lösung bei 60° mit 2,8 Volt und 0,004 Amp./qcm zu Anfang und 3,5 Volt und 0,006 Amp./qcm am Schluss elektrolysiert. Der Niederschlag ist gut haftend, lässt sich auch nach Stromunterbrechung leicht auswaschen und bleibt, mit Alkohol und Erwärmung auf 100° getrocknet, tagelang an der Luft oxydfrei. Beleganalysen, die in 8 bis 10 Stunden gemacht waren, zeigen eine Genauigkeit von + 0,15 bis — 0,6%. 2. Man löst 2 g ($CdSO_4 + \frac{8}{3} H_2O$) in 150 ccm H_2O und setzt 3 g Harnstoff zu; 0,003 Amp./qcm, 2,5 Volt, 40 bis 60° C.; polierte Platinschale; 10 bis 12 Stunden, Fehler — 0,02 bis + 78%. Auswaschen nach Stromunterbrechung wie oben. Platinschale ohne Kupferüberzug. 3. Etwa 2 g Cadmiumsulfat in 120 ccm Wasser, 3 ccm Form- oder Acetaldehyd auf 1 g Salz, polierte Platinschale ohne Kupferbeschlag. Spannung 2,5 bis 3,3 Volt, Stromdichte 0,004 bis 0,006 Amp./qcm. Man erwärmt leicht bis 50° und wäscht ohne Stromunterbrechung aus. Die Schale lässt sich leicht reinigen mit Salpetersäure. Anwesenheit von viel Salpetersäure, von Chlor, Brom oder Jod ist schädlich. Bei 8 bis 12 Stunden Analysendauer Fehler von — 0,9 bis + 0,4%. H. D.

1) Verf. giebt in der Tabelle Zusatz von CH_3COOH an, wahrscheinlich ist acide azotique ein Druckfehler und soll acide acétique heissen.

NEUE BÜCHER.

Die Entwicklung der Physik im 19. Jahrhundert. Vortrag, gehalten im Humboldtverein für Volksbildung in Breslau am 6. Februar 1900 von Dr. A. Heydweiller, Professor an der Universität Breslau. Verlag von P. Parey, Berlin. 1900. 32 Seiten.

Die Disposition dieses Vortrages baut sich auf den beiden bedeutendsten und folgenreichsten Errungenschaften der Physik im vergangenen Jahrhundert auf, der Erkenntnis der Wesensgleichheit aller Strahlungserscheinungen und der Zusammenfassung aller Naturerscheinungen durch das Gesetz der Erhaltung der Energie. An der Hand dieser beiden Führer bespricht Verf. in einer auch für den Laien verständlichen Form die Fortschritte der Physik im 19. Jahrhundert. Die Lektüre solcher Vorträge, wenn von sachkundiger Seite verfasst, ist zweifelsohne ausserordentlich geeignet, für den Laien, sich einen Ueberblick über die Thätigkeit der forschenden Welt zu verschaffen, für den Fachmann, die Einzelheiten, die er durch die Litteratur kennen gelernt hat, in sich zu einem zusammenhängenden Ganzen zu ordnen. Hierfür können wir den vorliegenden Vortrag durchaus der Lektüre unserer Leser empfehlen. H. D.

Die wichtigsten Grundbegriffe der Elektrochemie und ihre Verwertung bei den neueren Theorieen der galvanischen Elemente und Akkumulatoren. Nach einem Vortrage. Von Dr. W. Bermbach. 42 Seiten mit 6 Abbildungen. Verlag von O. Wigand in Leipzig. 1900.

Der Vortrag soll Chemikern, denen die Gelegenheit fehlt, die theoretische Chemie eingehend zu studieren, durch mehr plausible als exakte Darstellung einen Einblick in die neuen Theorieen der Elektrochemie verschaffen. Was Verf. beabsichtigt, hat er in vollem Maasse erreicht; der unbefangene Leser wird sich aus dem Buche einen Begriff davon machen können, wie man dazu gekommen ist, die osmotischen Gesetze, d. h. die auf Lösungen angewandten Gasgesetze, zum Aufbau einer osmotischen Theorie der Stromerzeugung zu benutzen, und einen ungefähren Begriff davon, auf welche Weise diese Gesetze für den Aufbau derselben verwendet worden sind. Für diesen Zweck ist die Lektüre des Büchleins durchaus zu empfehlen, da die Darstellung klar und mit pädagogischem Geschick durchgeführt ist. H. D.

(Fortsetzung Seite 276.)



Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung der Abkürzungen. H. = Höchster Preis. N. = Niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. Ch. Th.-Ind. Essen = Chemische Thermo-Industrie, Essen. Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte Anhalt. Al.-Ind. Neuh. = Aluminium-Industrie A.-G. Neuhausen. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London, Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Aug. Preise		16. bis 31. Aug. Preise		1. bis 15. Sept. Preise		16. bis 30. Sept. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	Alkohol, -Aethyl, 70er		50,40	50,50	50,50	51,00	51,00	—	50,80	51,00	Berlin.
2	— -Methyl		150,00	160,00	150,00	160,00	150,00	160,00	150,00	160,00	R. H. Paulcke, Lpz.
3	Aluminium-Metall in Barren	kg	2,30	—	2,30	—	2,30	—	2,30	—	Metallges. Frkf.-M.
4	— — in Blech, 1—3 mm	„	4,50	—			4,50	—			D
5	— — in Blättern, 0,5 mm	„	5,00	—			5,00	—			„
6	— — fein gekörnt	„	5,00	5,25			5,00	5,25			„
7	— Pulver	„	6—14	—			6—14	—			„
8	— Bronze 5% Al	„	3,00	—			3,00	—			„
9	— Bronze 10 „ „	„	4,00	—			4,00	—			„
10	Ammoniumcarbonat, subl. in Stücken	100 kg	72,00	73,00	72,00	73,00	75,00	78,00	75,00	78,00	R. H. Paulcke, Lpz.
11	— -chlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 „	53,00	55,00	53,00	55,00	53,00	55,00	53,00	55,00	„
12	— — sublimiert	100 „	81,00	84,00	81,00	84,00	81,00	93,00	81,00	93,00	„
13	— -percarbonat										—
14	— -persulfat	kg	3,00	3,50			3,00	3,50			D
15	— -sulfat, roh	Tonne	224,95	227,50	221,00	225,00	221,00	221,50	216,00	220,00	Manch. u. London.
16	— — rein kryst.	100 kg	50,00	55,00	50,00	55,00	50,00	55,00	50,00	55,00	R. H. Paulcke, Lpz.
17	— — reinstes	100 „	65,00	70,00	65,00	70,00	65,00	70,00	65,00	70,00	„
18	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.										—
19	Antimon	Tonne	787,30	—	787,30	—	777,00	787,30	777,00	787,30	London.
20	—	100 kg	75,50	75,50	73,00	75,50	73,00	75,50	73,00	73,00	Metallges. Frkf.-M.
21	— -oxyd, Pulver	kg	2,80	3,00			2,80	3,00			D
22	— -trisulfid [Antimonium crudum]	100 „	58,00	—			58,00	—			„
23	Arsen, rein kryst.		145,00	—	145,00	—	145,00	—	145,00	—	„
24	Arsenik in Klumpen	Tonne	327,20	—	327,20	—	327,20	—	327,20	—	London.
25	— pulv.	„	388,50	409,00	393,50	404,00	393,50	398,80	393,50	398,80	Manchester.
26	Baryum-Metall (elektrolytisch)	g									—
27	Beryllium-Metall, pulv.	„	25,00	—	25,00	—	25,00	—	25,00	—	D
28	— geschm.	„	150,00	—			150,00	—			„
29	Blei, spanisches	Tonne	363,00	364,30	356,50	364,30	360,50	363,00	363,00	367,00	London.
30	— englisches	„	369,30	373,20	364,20	370,70	365,50	368,00	368,00	373,20	„
31	—	100 kg	35,50	36,00	35,50	36,00	36,00	36,50	36,00	36,50	Metallges. Frkf.-M.
32	— -gelb, siehe Chrom.										—
33	— -glätte	100 „	35,00	35,50	35,00	35,50	35,25	35,50	35,75	36,00	Metallges. Frkf.-M.
34	— —	100 „	36,00	36,50	36,00	36,50	36,50	37,00	36,50	37,00	R. H. Paulcke, Lpz.
35	— —	100 „	40,00	40,00	41,00	41,00	41,00	41,00	42,00	42,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
36	— —	100 „	45,20	46,00	45,20	46,00	45,20	46,00	45,20	46,00	R. H. Paulcke, Lpz.
37	— -mennige	100 „	41,60	—	41,60	—	41,60	—	41,60	—	London.
38	— -sulfat	100 „	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
39	— -superoxyd, puriss.	kg	3,60	4,00	3,60	4,00	3,60	4,00	3,60	4,00	D
40	— — techn., 96—98%	100 „	86,00	90,00	86,00	90,00	86,00	90,00	86,00	90,00	„
41	— -weiss, techn.	100 „	58,00	—	58,00	—	58,00	—	58,00	—	„
42	— -zucker	100 „	43,00	45,00	43,00	45,00	43,00	45,00	41,00	46,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
43	Blutlaugensalz, gelbes	100 „	140,00	—	136,00	—	136,00	—	136,00	—	London.
44	— —	100 „	140,00	144,00	136,00	140,00	131,00	136,00	127,00	136,00	Manchester.
45	— —	100 „	150,00	155,00	150,00	—	145,00	148,00	146,00	—	Köln.
46	Bor, amorph.	dg	8,00	—			8,00	—			D
47	Borax, Ia.	Tonne	365,00	—	365,00	370,00	360,00	370,00	365,00	—	Köln.
48	— kryst.	„	347,60	—	347,60	—	347,60	—	347,60	—	London.
49	— pulver.	„	368,10	—	368,10	—	368,10	—	368,10	—	„
50	— geschmolzen (Glas)	100 kg	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	D
51	Borsäure, techn. rein	100 „	55,00	58,00	55,00	58,00	55,00	58,00	55,00	58,00	„
52	Braunstein, gekörnt	100 „	24,00	—			24,00	—			„
53	— pulver.	100 „	22,00	21,00			22,00	24,00			„
54	Cadmium-Metall, Blech	kg	12,00	—			12,00	—			„
55	Calcium-Metall	g	18,00	—			18,00	—			„
56	— -carbid, 300 Liter pro Kilogramm	100 kg	55,00	—			55,00	—			„
57	Carborundum	kg	3,00	3,50			3,00	3,50			„
58	Cer-Metall	g	8,50	—			8,50	—			„
59	Cerit	kg	5,00	—			5,00	—			„
60	Chilisalpeter, siehe Natriumnitrat.										—
61	Chlor, flüss. i. Eisenbomben, netto	50 kg	75,00	—			75,00	—			D
62	Chlorkalk (Verbandspreis)	Tonne	143,15	—	143,15	—	143,15	—	143,15	—	London.
63	—	„	112,50	122,70	117,60	122,70	122,70	—	122,70	133,00	Manchester.
64	Chloroform, rein, Ph. G. III.	100 kg	200,00	210,00			200,00	210,00			D
65	Chrom-Metall, 98-99%, geschm., C-frei	100 „	500,00	1000,00	500,00	1000,00	500,00	1000,00	500,00	1000,00	Ch. Th.-Ind. Essen.
66	— -gelb	100 „	210,00	—			210,00				D
67	— -orange	100 „	260,00	—			260,00				„
68	— -rot	100 „	140,00	—			140,00				„
69	— -säure, pur.	kg	2,40	2,50			2,40	2,50			R. H. Paulcke, Lpz.
70	Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.										—
71	Didym-Metall, geschm.	g	23,00	—			23,00	—			—
72	Eisenvitriol, reinstes	100 kg	20,00	—			20,00	—			D
73	— techn.	Tonne	40,00	—			40,00	—			„
74	Erbium-Metall	g	13,00	—			13,00	—			„
75	Formaldehyd (Formol)	100 kg	125,00	—			125,00	—			„
76	Ferrobor (20% Bor)	kg	21,00	—			21,00	—			„
77	— -chrom, 30% Chrom	100 „	65,00	—			65,00	—			„
78	— — 50% Chrom	100 „	150,00	—			150,00	—			„
79	— — 60% „	100 „	190,00	—			190,00	—			„
80	— -mangan 50% Mn	100 „	45,00	—			45,00	—			„
81	— -mangan 80% „	100 „	62,00	—			62,00	—			„
82	— -molybdän, 48—50% Mo	kg	7,00	8,00			7,00	8,00			„
83	— -nickel, 30% Ni	„	2,50	—			2,50	—			„
84	— — 90% Ni	kg	5,50	—			5,50	—			D
85	— silicium, 15% Si	100 kg	35,00	—			35,00	—			„
86	— -titan, geschm., 20/25% Ti	kg	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	Ch. Th.-Ind. Essen.



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Aug. Preise		16. bis 31. Aug. Preise		1. bis 15. Sept. Preise		16. bis 30. Sept. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
87	Ferrowolfram, 50%	100 kg	500,00	550,00			500,00	550,00			D
88	— -zink, 5% Fe	„	80,00	—			80,00	—			„
89	Flussspat in Stücken	100 „	7,00	—			7,00	—			„
90	Germanium-Metall	g	140,00	150,00			140,00	150,00			„
91	Gold, gefällt	„	3,40	—			3,40	—			„
92	Graphit, Ceylon	100 kg	120,00				120,00	—			„
93	Indium-Metall	g	17,00	—			17,00	—			„
94	Iridium, geschm.	g	5,00	—			5,00	—			„
95	Kalium-Metall	kg	75,00	—			75,00	—			„
96	— -bicarbonat, rein	100 „	70,00	—			70,00	—			„
97	— -bichromat	100 „	68,00	69,00	68,00	—	68,00	—	68,00	—	London u. Manch.
98	— — Ia.	100 „	67,00	—	67,00	—	66,00	67,50	67,00	—	Köln.
99	— -bisulfat, techn., geschm.	100 „	50,00	—			50,00	—			D
100	— -carbonat, raff., 80%	Tonne	420,00	430,00	430,00	—	430,00	—	430,00	—	Köln.
101	— — — 90%	„	390,00	400,00	400,00	—	400,00	—	400,00	—	„
102	— chloride, 80%		14,25	—							
103	— — 85 „		14,35	—							Ver-
104	— — 88 „ Bei 500 Doppelcentnern.		14,45	—							kaufs-
105	— — 90 „ Bei kleineren Mengen		14,55	—							Syndikat
106	— — 95 „ Zuschläge per 100 kg.		14,75	—							der Kali-
107	— — 96 „		14,85	—							werke
108	— — 97 „		14,95	—							Stassfurt
109	— — 98 „		15,15	—							
110	— — 98 „ nicht über ½% $NaCl$	100 kg	15,25	—							
111	— -chlorat	Tonne									Manchester.
112	— — kryst.	„									London.
113	— — pulv.	„									„
114	— -chromat, kryst.	100 „	115,00	120,00			115,00	120,00			D
115	— -cyanid, 98 bis 100%	100 „	255,00	260,00			255,00	260,00			„
116	— -hydroxyd, 80% Aetzkali	Tonne	550,00	580,00			550,00	580,00			„
117	— — 88 bis 90 „ „	„	650,00	700,00			650,00	700,00			„
118	— -manganat	100 kg	50,00	—			50,00	—			„
119	— -nitrat, Salpeter, engl. raff	100 „	40,80	—	40,80	—	40,80	—	40,80	—	London.
120	— — puriss.	100 „	60,00	65,00			60,00	65,00			R. H. Paulcke, Lpz.
121	— -percarbonat	100 „	250,00	—			250,00	—			Al.-Ind. Neuh.
122	— -hypermanganat, Ph. G. III.	100 „	95,00	105,00			95,00	105,00			D
123	— -persulfat	kg	5,50	6,00			4,00	4,50			„
124	— -sulfat, reinstes, Ph. G. III.	Tonne	65,00	75,00			65,00	75,00			„
125	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert										
126	48% K_2SO_4	100 kg	8,00	—							V.-S. Stassfurt.
127	— — kryst., 40% K_2SO_4	100 „	6,40	—							„
128	Karnallit										—
129	Kobalt, 98 bis 99%, Stäbe	kg	40,00	—			40,00	—			D
130	Korund	„	1,75	2,00			1,75	2,00			„
131	Kryolith, künstlicher	100 kg	70,00	—			70,00	—			„
132	Kupfer	100 „	149,00	150,00	147,00	149,00	147,00	148,00	147,00	148,00	Metallges. Frkf.-M.
133	—	100 „	156,50	159,50	157,00	160,00	157,00	160,00	159,00	162,00	Eisleben.
134	— gew	Tonne	1503,10	1523,50	1482,60	1518,50	1487,70	1509,50	1486,50	1503,10	London.
135	— bess. ausgewähltes	„	1590,00	1610,50	1600,20	1605,30	1600,20	1620,70	1620,70	—	„
136	— starke Bleche	„	1717,80	1738,25	1738,25	1758,70	1738,25	1758,70	1758,70	—	„
137	— -legierungen:										
138	Cupromangan, 30% Mn, techn. Fe-frei	kg	3,75	4,00	3,75	4,00	3,75	4,00	3,75	4,00	Ch. Th.-Ind. Essen.
139	— -nickel, 40% Ni	„	3,50	4,00			3,50	4,00			D
140	— sulfat	100 kg	49,50	50,00	49,00	—	49,00	50,00	49,00	—	Köln.
141	— —	100 „	48,06	50,10	47,55	50,10	47,55	51,12	47,55	51,12	London.
142	— —	100 „	49,08	50,10	48,06	48,57	48,06	49,08	48,57	49,60	Manchester.
143	Lanthan-Metall, elektrolyt.	g	38,00	—			38,00	—			D
144	— — pulv.	„	18,00	—			18,00	—			„
145	Lithium-Metall	g	10,00	—			10,00	—			„
146	Magnesium-Metall, Band	kg	42,00	—			42,00	—			„
147	— -chlorid, techn. (je nach Grösse der										Concordia, chem. F.
148	Bestellung und Art der Verpackung)	100 „	2,60	5,50							Leopoldsh.-Stassf.
149	— -oxyd, Magnesia	100 „	110,00	120,00	110,00	120,00	110,00	120,00	110,00	120,00	R. H. Paulcke, Lpz.
150	Mangan-Metall, geschm., C-frei	kg	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	Ch. Th.-Ind. Essen.
151	— -zink, 20% Mn	„	2,50	—	2,50	—	2,50	—	2,50	—	„
152	— -zinn, 45% „	„	4,75	—	4,75	—	4,75	—	4,75	—	„
153	— -superoxyd, siehe Braunstein.										—
154	Mennige, siehe Blei.										—
155	Molybdän-Metall, pulv.	kg	9,50	—			9,50	11,00			D
156	— — geschm.	dg	8,50	—			8,50	—			„
157	— -glanz	kg	3,25	—			3,25	—			„
158	— -säure, pur.	„	5,00	—			5,00	—			„
159	Natrium-Metall	„	4,50	—			4,50	—			„
160	— -bicarbonat	Tonne	148,20	—	148,20	—	148,20	—	148,20	—	London.
161	— —	„	127,80	130,40	130,40	135,50	130,40	135,50	130,40	135,50	Manchester.
162	— -bichromat, pur. cryst.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
163	— -borax, siehe Borax.										—
164	— -carbonat, calciniert, 48%	Tonne									Manchester.
165	— — 58%	„	123,00	—	123,00	—	123,00	—	123,00	—	London.
166	— — kryst.										„
167	— -chlorat, Ph. G. III.	100 kg	42,00	—			42,00	—			D
168	— — reinstes	100 „	200,00	—			200,00	—			„
169	— -chlorid, Steinsalz, Kochsalz	Tonne	80,00	—			80,00	—			„
170	— -chromat, techn	100 kg	60,00	65,00			60,00	65,00			„
171	— -hydroxyd, 76 bis 77%	Tonne	227,50	232,60	227,50	232,60	227,50	232,60	227,50	232,60	Manchester.
172	— — 70%	„	204,50	212,00	204,50	212,00	204,50	212,00	204,50	212,00	„
173	— — 60%	„	184,00	191,70	184,00	191,70	184,00	191,70	184,00	191,70	„
174	— — 70%	„	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	London.
175	— -manganat, roh	100 kg	40,00	42,00			40,00	42,00			D
176	— -nitrat, Chilisalpeter	100 „	15,76	16,00	15,76	16,00	15,76	—	15,76	—	Antwerpen.
177	— — raff.	100 „	15,85	16,20	16,00	16,20	15,70	16,00	15,60	15,80	Hamburg.
178	— — „	100 „	17,40	—	17,40	—	17,40	—	17,40	—	London.
179	— — gew.	100 „	16,60	—	16,60	—	16,60	—	16,90	17,05	„
180	— -perchlorat, pur.	100 kg	550,00	—			550,00	—			D
181	— -persulfat	kg	5,00	—			5,00	—			„



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Aug. Preise		16. bis 31. Aug. Preise		1. bis 15. Sept. Preise		16. bis 30. Sept. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
182	Natriumsulfat, roh (Salzkuchen)	Tonne									Manchester.
183	— kryst., Glaubersalz	"									"
184	Nickel-Metall in Barren	kg	3,50	4,00	3,50	4,00	3,50	4,00	3,50	4,00	Metallges. Frkf.-M.
185	— — —	Tonne	3579,00	—	3579,00	—	3579,00	—	3579,00	—	London.
186	— — Blech	kg	7,00	—			7,00	—			D
187	— — Draht	"	7,00	—			7,00	—			"
188	— -oxyd, schwarz, techn.	"	3,60	—			3,60	—			"
189	— -sulfat, kryst.	100 "	100,00	105,00	100,00	105,00	100,00	105,00	100,00	105,00	"
190	— Ammoniumsulfat	100 "	90,00	95,00	90,00	95,00	90,00	95,00	90,00	95,00	R. H. Paulcke, Lpz.
191	Osmium-Metall	g	4,50	—			4,50	—			D
192	Palladium	"	4,00	—			4,00	—			"
193	Phosphor, gelb (Stangen)	100 kg	310,00	400,00			310,00	400,00			"
194	— rot (amorph)	100 "	450,00	500,00			450,00	500,00			"
195	Platin (Draht)	g	2,40	—							"
196	Quecksilber-Metall in Flaschen	34,5 kg	189,20	194,30	189,20	194,30	186,60	189,20	186,60	—	London.
197	— -chlorid	"	5,70	5,80	5,70	5,80	5,70	5,80	5,70	5,80	R H. Paulcke, Lpz.
198	— -chlorür	"	7,00	7,10	7,00	7,10	7,00	7,10	7,00	7,10	"
199	— -sulfid, Zinnober	"	4,50	—			4,50	—			D
200	Rhodium-Metall	g	12,00	—			12,00	—			"
201	Rubidium-Metall, pur.	"	20,00	—			20,00	—			"
202	Ruthenium-Metall	"	10,00	—			10,00	—			"
203	Rutil	100 kg	220,00	240,00			220,00	240,00			"
204	Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.										—
205	Salpeter, siehe Kaliumnitrat.										—
206	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter		8,00	—			8,00	—			D
207	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			"
208	Säuren: Essigs. Eisessig, 99 bis 100%	100 "	67,00	70,00			67,00	70,00			"
209	— 80%, rein	100 "	53,00	58,00			53,00	58,00			"
210	— 50 " "	100 "	36,00	40,00			36,00	40,00			"
211	— 50 " technisch	100 "	27,00	30,00			27,00	30,00			"
212	Fluorwasserstoffs., techn. rein, 55%	100 "	44,00	45,00			44,00	45,00			"
213	— arsenfrei, 40%	100 "	145,00	150,00			145,00	150,00			"
214	Phosphorsäure, glasige	kg	3,10	—			3,10	—			"
215	— chemisch rein, flüssig, 60° Be.	100 "	175,00	180,00			175,00	180,00			"
216	— roh, 40%	100 "	45,00	50,00			45,00	50,00			"
217	Pikrinsäure, kryst.	100 "	280,00	300,00			280,00	300,00			"
218	Pyrogallussäure, Ph. G. III.	kg	18,00	—			18,00	—			"
219	Salicylsäure, synth.	"	32,00	—			32,00	—			"
220	Salpetersäure, techn. rein, 40° Be.	100 kg	32,00	—			32,00	—			"
221	— chlorfrei, gereinigt, 40°	100 "	36,00	38,00			36,00	38,00			"
222	Salzsäure, roh	100 "	8,00	12,00			8,00	12,00			"
223	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 "	9,50	14,50			9,50	14,50			"
224	— — — 23° Be.	100 "	22,00	—			22,00	—			"
225	Schwefelsäure, roh	100 "	9,50	10,00	9,50	10,00	9,50	10,00	9,50	10,00	R. H. Paulcke, Lpz.
226	— gereinigt, 66° Be., Ph. G. III.	100 "	23,00	26,00			23,00	26,00			D
227	— arsenfrei, 66° Be.	100 "	11,00	15,00			11,00	15,00			"
228	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 "	4,00	4,50	4,00	4,50	4,00	4,50	4,00	4,50	R. H. Paulcke, Lpz.
229	— — — — 21° Be.	100 "	4,50	5,00	4,50	5,00	4,50	5,00	4,50	5,00	"
230	— reinste	100 "	25,00	30,00	25,00	30,00	25,00	30,00	25,00	30,00	"
231	Selen in Stangen	kg	120,00	—							D
232	Silicium, kryst.	"	200,00	250,00			200,00	250,00			"
233	— amorph	"	100,00	120,00			100,00	120,00			"
234	Silber-Metall	"									—
235	— Unze in Pence engl.		$27^{15}/_{16}$	$28^{3}/_{16}$	$28^{2}/_{16}$	$28^{6}/_{16}$	$28^{7}/_{16}$	$28^{15}/_{16}$	$28^{12}/_{16}$	$29^{3}/_{16}$	London.
236	Soda, siehe Natriumcarbonat.										—
237	Steinsalz, siehe Natriumchlorid.										—
238	Strontium-Metall	g									—
239	Tellur in Stangen	kg	450,00	—			450,00	—			D
240	Thallium-Metall	"	110,00	—			110,00	—			"
241	Titan-Metall	"	200,00	—			200,00	—			"
242	Uran-Metall	"	800,00	—			800,00	—			"
243	Vanadium-Metall	g									—
244	Wasserglas-Kalilösung, 28° Be.	100 kg	26,00	—			26,00	—			D
245	— -Natronlösung, 55 bis 50° Be.	100 "	14,00	17,00			14,00	17,00			"
246	Wasserstoff										—
247	Wismut-Metall, käufl.	kg	17,50	19,00			17,50	19,00			D
248	— — arsenfrei	"	18,50	20,00			18,50	20,00			"
249	Wolfram-Metall, rein, Pulver, 95-95%	"	5,00	—			4,50	—			"
250	— -säure, rein	100 "	1000,00	—			1000,00	—			"
251	Yttrium-Metall	g	14,00	—			14,00	—			"
252	Zink	100 kg	38,50	39,00	38,00	39,00	37,20	37,70	38,00	38,20	Metallges. Frkf.-M.
253	— gew.	Tonne	396,20	401,30	391,10	401,30	382,00	391,10	386,00	393,70	London.
254	— bessere Marken	"	404,00	—	405,50	—	392,40	393,60	393,60	404,00	"
255	— gewalztes schlesisches	"	480,60	—	480,60	—	480,60	—	4·0,60	—	"
256	Zinn, Straits	Tonne	2919,00	2970,00	2751,00	2914,00	2755,00	2791,00	2584,00	2735,00	"
257	— englisches	"	2991,00	3021,00	2858,00	2986,00	2842,50	2878,00	2679,00	2801,50	"
258	— Ia. raff. in Blöcken	100 kg	282,50	290,50	269,00	284,50	270,00	273,50	250,00	268,00	Roberton & Bense,
259	— Ia. " " Stangen	100 "	284,50	292,50	271,00	286,50	272,00	275,50	252,00	272,00	Zinnwerke Tostedt
260	Zinnober, siehe Quecksilbersulfid.										—
261	Zirkonium-Metall, techn.	kg	400,00	—			400,00	—			D
262	— rein	"									—

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste.



Eine Methode zu experimentellen Untersuchungen an Induktionsmotoren. Von A. Heyland. Zweiter Band, zweites Heft der Sammlung elektrotechnischer Vorträge, herausgegeben von Professor Dr. E. Voit. Seite 39 bis 76. Verlag von F. Enke, Stuttgart.

Es wird in kurzer, leicht fasslicher Weise die Theorie der Induktionsmotoren und des vom Verf. 1895 aufgestellten Induktionsmotoren-Diagramms hergeleitet und auf ihrer Grundlage eine experimentelle Methode zur Feststellung der charakteristischen Eigenschaften der Induktionsmotoren gegeben. H. D.

SPRECHSAAL.

Berichtigung.

Gelegentlich der Diskussion über den Vortrag des Herrn Dr. Löb auf der diesjährigen Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft habe ich gesagt, dass ich im Laboratorium der Firma Merck die Reduktion des Succinimids bereits früher als Tafel ausgeführt hätte. Zu meinem Bedauern habe ich nun erst jetzt erfahren, dass Herr Professor Tafel über diese Reduktion bereits am 19. September vorigen Jahres auf der Versammlung deutscher Naturforscher vorgetragen hat (das über diesen Vortrag in der „Chemiker-Zeitung" erschienene Referat ist mir damals leider entgangen), so dass ich, wenn auch meine von den Tafelschen völlig unabhängigen Versuche über diesen Gegenstand schon vom 6. desselben Monats ab datieren, dennoch annehmen muss, dass die bereits am 19. vorgetragenen Arbeiten Tafels zeitlich den meinigen etwas voranzusetzen sind.

Darmstadt, 19. Oktober 1900. Dr. W. Pip.

Zu dem Referate des Herrn Dr. Quincke-Leverkusen über „Elektrochemische Verfahren, Apparate und Produkte auf der Pariser Ausstellung" geht uns durch Herrn Direktor Dr. W. Rathenau folgende Berichtigung zu:

Es ist nicht richtig, dass es bis vor einigen Jahren der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron allein gelungen ist, elektrolytischen Chlorkalk in andauerndem Betriebe herzustellen. Denn fast gleichzeitig mit der genannten Gesellschaft wurde seitens der Elektrochemischen Werke Bitterfeld die Fabrikation von elektrolytischem Chlorkalk nach eigenem Verfahren in allergrösstem Maassstabe aufgenommen und erfolgreich betrieben. Auf Grund der in Bitterfeld erzielten günstigen Resultate wurde wenige Jahre später die Errichtung einer neuen und umfangreichen Anlage in Rheinfelden beschlossen, welche im Frühjahr 1898 in Betrieb gesetzt werden konnte. Vor ca. $1\frac{1}{2}$ Jahren kam dann zwischen der Chemischen Fabrik Griesheim und den Elektrochemischen Werken Bitterfeld und Rheinfelden, welch letztere mit der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft Berlin eng liiert sind, ein Abkommen zu stande, wonach die erstgenannte Firma den Betrieb sämtlicher diesen Gesellschaften gehörigen Chlor-Alkali-Fabriken auf gemeinschaftliche Rechnung übernahm.

In dem Vortrage von Quincke über die elektrochemischen Verfahren, Apparate und Produkte auf der Pariser Ausstellung ist auf S. 225, erste Spalte, Zeile 8 bis 10 von oben ein Fehler bei der Korrektur übersehen worden; es muss dort heissen: „Albradium, hauptsächlich Kupferlegierung, Partinium, eine Wolframlösung."

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 18. Voit, jetzt: München, Theresienstr. 104/2 b.
„ 457. Rothmund, jetzt: Göttingen, Reinhäuser Chaussee 10, I.
„ 730. Müller, jetzt: Assistent am chem. Laborat. der Universität Freiburg i. B., Brambergstrasse 35.
„ 738. Fischer, jetzt: Berlin, I. chem. Institut der Universität, Hessische Strasse.
„ 748. Guggenheimer, jetzt: Nürnberg, Kaiserstrasse 23.

Ausgetreten.

Nr. 480. Singer.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 20. 15. November 1900. VII. Jahrgang.

VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 6. bis 8. August 1900 im eidgen. Chemiegebäude in Zürich.

Dritte Sitzung Dienstag, den 7. August, vormittags 9 Uhr.

Vorsitzender: Herr Professor Dr. van't Hoff.

(Fortsetzung.)

Präsident: Ich erkläre die Sitzung als eröffnet. Mit Rücksicht auf die für die Demonstration notwendigen Vorbereitungen erteile ich das Wort zunächst Herrn Prof. Dr. Lorenz zu seinem Vortrage.

Herr Prof. Dr. Richard Lorenz-Zürich:

DEMONSTRATION ZUR ELEKTROLYSE GESCHMOLZENER SALZE.

Das Züricher elektrochemische Laboratorium blickt nunmehr auf eine vierjährige Thätigkeit auf dem Gebiete der Erforschung der Erscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zurück. Wir haben versucht, dieses Gebiet von den verschiedensten Seiten anzugreifen, vom Standpunkte der qualitativen Behandlung der zu elektrolysierenden Substanzen bis zur Bestimmung der Grössen der Polarisationen bei der Elektrolyse, der elektromotorischen Kräfte von stromliefernden, geschmolzenen Systemen, des Leitvermögens, der Zersetzungsspannungen, der Anwendung des Faradayschen Gesetzes und endlich der Bestimmungen des chemischen Gleichgewichtes zwischen den Metallen und ihren verschiedenen Schmelzen. Durch diese Untersuchungen haben die hier obwaltenden, oft schwierig erkennbaren und komplizierten Verhältnisse bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze eine gewisse Einheitlichkeit gewonnen, so dass ich glaube, dass wir jetzt die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze bis zu Temperaturen von etwa 1000^0 zu entwickeln im stande sind.

Ich zeige Ihnen zunächst einige Apparate, in denen die Erhitzung geschmolzener Salze vorgenommen wird, und in denen die entsprechenden Messungen ausgeführt werden.

Fig. 101 zeigt einen Apparat für die einfacheren Zwecke der Erhitzung und Elektrolyse der Substanzen im V-Rohr, wenn es auf sehr grosse Exaktheit der Temperaturregulierung nicht ankommt. Der Schmelzofen, der zur Aufnahme des V-Rohres dient, besteht im wesentlichen aus einem auf hohen Füssen stehenden, schmiedeeisernen Kasten, dessen Raum eine abgestumpfte, umgekehrte Pyramide mit langgestreckter, rechteckiger Basis darstellt. Die ganze vordere Wand des Ofens ist um ein

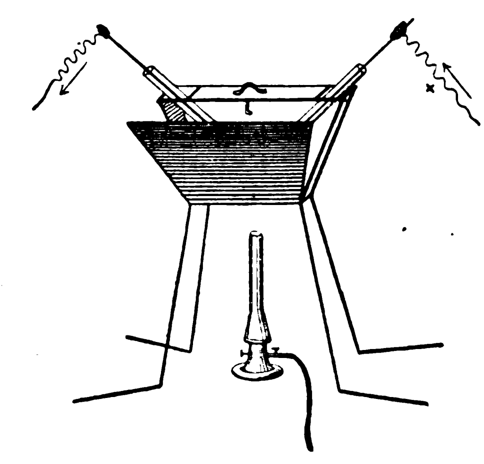


Fig. 101.

Scharnier drehbar und konnte als Regulierthüre und zur Beobachtung der Schmelze verwendet werden. Die Innenseite des Ofens, welche dem Feuer am meisten ausgesetzt ist, ist mit Asbest ausgefüttert. Der Raum zwischen beiden Füssen dient zur Aufnahme der Heizquelle; als solche kommt bei Temperaturen bis zu 900^0 ein Teclubrenner, bei höheren Temperaturen eine Gebläseflamme zur Verwendung.

Zu V-Röhren eignen sich nur solche aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, womit man bis zu Temperaturen von 700^0 experimentieren

kann, darüber hinaus werden Röhren aus Porzellan genommen.

Als Elektrodenmaterial dienen cylindrische Kohlenstäbe von 4 bis 4,5 mm Durchmesser.

Von äusserster Wichtigkeit für das Gelingen der Versuche ist die Konstanthaltung der Temperatur. Der Ofen eignet sich dazu genügend. Man giebt der Flamme eine bestimmte Grösse und heizt damit die Schmelze. Die Badtemperatur wird zuerst rasch, nach und nach immer langsamer steigen; schliesslich kommt ein Punkt, wo ebenso viel Wärme ausgestrahlt als zugeführt wird. Wenn nicht starke äussere Störungen, Luftzug und dergl., einwirken, behält das Bad diese Maximaltemperatur bei, die Schwankungen betragen dann höchstens 6 bis 8⁰. Durch sorgfältiges Hin- und Herschieben der Thüre kann diese Temperatur in diesen Grenzen stundenlang konstant erhalten werden.

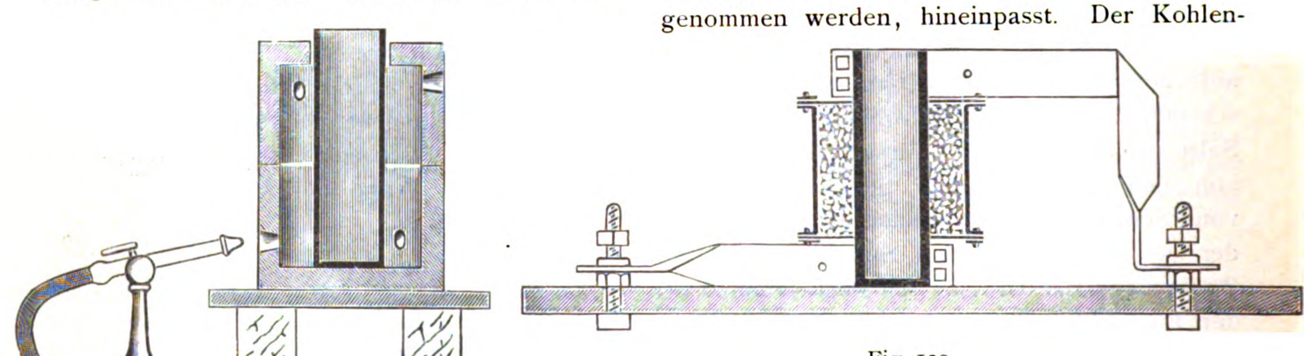


Fig. 102.

Fig. 103.

Eine zweite Versuchsanordnung, die bereits eine sehr viel exaktere Konstanthaltung der Temperatur gestattet und zu Messungen von Ketten und Polarisationen verwendet werden kann, ist folgende: Zwei Fletscheröfen aus Chamotte, wie dieselben im Handel zu haben sind, werden übereinander gestellt (Fig. 102), und es werden an die Seiten je zwei weitere Heizungslöcher zu dem einen schon vorhandenen gebohrt. In den Boden des oberen (umgestülpten) Ofens wird ein Loch gefeilt, so dass ein Eisencylinder, der zur Aufnahme der Porzellanrohre für die Salzschmelzen dient, hindurchgeschoben werden kann und in den beiden Oefen Platz findet. Der Zwischenraum zwischen den Chamottewandungen und dem Eisencylinder muss äusserst klein gewählt werden (ca. 3 bis 4 mm), die unteren Löcher dienen zur Einführung einiger Bunsen- oder Gebläseflammen, die oberen als Abzug. Die Temperaturregulierung ist in einem solchen Apparate bereits sehr exakt, insbesondere gestattet er die Erhaltung einer konstanten höheren Temperatur während einer längeren Zeitdauer.

Die vollständige Lösung des Problems, eine beliebige konstante höhere Temperatur durch beliebig lange Zeit zu erhalten, ist mir durch Anwendung der elektrischen Heizung gelungen in einem Apparat, den ich in Gemeinschaft mit Dr. Helbig konstruiert habe (Fig. 103). Der Ofen besteht im wesentlichen aus einem unten geschlossenen Kohlencylinder, in welchen das (unten geschlossene) weite Porzellan-Cylinderreagenzrohr, in welchem die Salzschmelzen vorgenommen werden, hineinpasst. Der Kohlencylinder ist oben und unten von Elektroden aus Kupfer eingefasst und gehalten, die in Form eines federnden, einseitig offenen Ringes konstruiert sind, der zugleich hohl ist und durch welchen Wasser als Kühlflüssigkeit hindurchgesendet werden kann. Auf solche Weise ist es möglich, die Elektroden und das Kohlerohr mit sehr starken Strömen zu beanspruchen, so dass das Kohlerohr auf sehr kurze Distanz von den Elektroden ins Glühen kommt, wenn nötig bis zur Weissglut erhitzt werden kann. Das Kohlerohr ist äusserlich umgeben durch einen dicken Mantel aus Magnesiapulver, das durch Eisenblech zusammengehalten wird.

Mittels dieses Apparates ist man im stande, beliebige Temperaturen von 100 bis etwa 1000⁰ beliebig lange Zeit hindurch absolut konstant zu erhalten.

Zur Erzeugung sehr hoher konstanter Temperaturen dient eine andere Konstruktion des Ofens, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Plüss

ausgeführt habe (Fig. 104). Hier ist der Kohlecylinder seitlich zwischen zwei Kohlenbacken eingeklemmt, als Elektroden dienen zwei weitere Kupferbacken, die mit Wassercirkulation eingerichtet sind. Der Apparat ist ungemein einfach zusammenzusetzen und auseinander zu nehmen und gestattet die Erzeugung sehr hoher, verhältnismässig konstanter Temperaturen für präparative Zwecke. Das Temperaturgefälle Porzellanschmelzhitze und Zimmertemperatur zwischen Tiegel und Elektrode auf eine Entfernung von ca. 6 bis 8 cm ist beim Betriebe dieses Ofens sehr überraschend anzusehen. Sie werden Gelegenheit haben, den Apparat bei Ihrem Rundgang durch mein Laboratorium im Betriebe zu sehen.

Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Zinkchlorids hat sich ergeben, dass es zwei Arten davon giebt, gut und schlecht elektrolysierbares. Bei der Elektrolyse des letzteren bildet sich an der Kathode zuerst keine Spur von regulinischem Zink; an seiner Stelle tritt Wasserstoff auf, an der Anode kommt nur wenig Chlor zum Vorschein, gleichzeitig wird der anodische Kohlenstift heftig angegriffen und rinnt in Form einer braunen Schmiere herunter. Von der Kathode steigen bläuliche Wolken auf, welche den Elektrolyten, der sich gleichzeitig durch Abscheidung von Zinkhydroxyd trübt, ebenfalls verunreinigen. Es tritt uns hier das Phänomen der **Bildung von Zinkstaub auf pyrochemischem Wege in einem Schmelzfluss** entgegen. Ich zeige Ihnen hier ein **V**-Rohr, gefüllt mit geschmolzenem, schlecht elektrolysierbarem Zinkchlorid, das eine Zeitlang elektrolysiert worden ist. (Demonstration.) Durch einen solchen Elektrolyten kann man stundenlang den Strom hindurchleiten, ohne dass eine wesentliche Veränderung erfolgt. Der fein verteilte Zinkstaub giebt an der Anode Veranlassung zur Wiederbildung von Zinkchlorid, indem er das dort abgeschiedene Chlor abfängt. Gleichzeitig wird aber der anodische Kohlenstift durch Abscheidung von Sauerstoff angegriffen, und da an der Kathode, wie erwähnt, Wasserstoff abgeschieden wird, so kann wohl nach anhaltendem Behandeln des Elektrolyten mit dem Strom unter Umständen eine Verbesserung des Elektrolyten eintreten. Ganz anders gestalten sich aber die Erscheinungen, wenn man das schlecht elektrolysierbare Zinkchlorid vorher mit konzentrierter Salzsäure behandelt, indem man es in einer Reibschale damit zu einem Brei verreibt und hierauf in einem Porzellantiegel für langsames Abdampfen und Schmelzen der Masse sorgt, so dass immer ein Ueberschuss von Salzsäure vorhanden bleibt. Es bleibt dann der Elektrolyt beim Elektrolysieren klar. Es scheidet sich vom ersten Moment nach Stromschluss ganz reines Chlorgas ab, und die Kohlenelektroden werden nicht mehr angegriffen. An der Kathode entweicht zunächst ein wenig Wasserstoff, und wenn der Elektrolyt völlig „entsalzsäuert“ ist, scheidet sich Zink in geschmolzenem Zustande so blank wie Quecksilber unter dem Elektrolyten ab. Ich zeige hier ein **V**-Rohr, gefüllt mit geschmolzenem und elektrolysiertem, gut elektrolysierbarem Zinkchlorid. Sie sehen das geschmolzene Zink hier unter der wasserhellen Schmelze von Zinkchlorid schwimmen. (Demonstration.) Im Handel sind beide Sorten von Zinkchlorid vertreten. Das garantiert chemisch reine Chlorzink von Merck ist immer schlecht elektrolysierbar. Das Chlorzink von Goldschmidt in Essen ist gut elektrolysierbar (Beifall), nur die letzte Sendung war auch schlecht elektrolysierbar (Heiterkeit); infolgedessen glaube ich, ist vielleicht die Sache doch noch nicht so aufgeklärt, wie wir schon geglaubt hatten. Die Elektrolysierbarkeit beruht auf der Hydrolyse des Chlorzinks nach der Gleichung $ZnCl_2 + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2HCl$, die also auch, wie in wässriger Lösung, so im Schmelzflusse bei hohen Temperaturen noch Wichtigkeit besitzt. Je nachdem Wasser oder Salzsäure im Elektrolyten im Ueberschuss ist, ist er basisch neutral oder sauer, und danach richten sich die elektrolytischen Erscheinungen. Eine Bemerkung sei hier noch eingeschaltet. Es hat

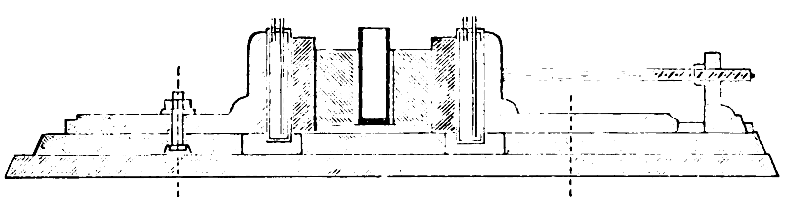


Fig. 104.

sich gezeigt, dass obige Reaktion im Sinne der Gleichung von links nach rechts viel schneller vor sich geht, als von rechts nach links. Dementsprechend „altert" eine gut elektrolysierbare Sorte von Chlorzink, die in einem Gefässe mit nicht paraffiniertem Verschlusse aufbewahrt wird, in viel kürzerer Zeit, als nötig ist, um dieselbe durch nachheriges Behandeln mit Salzsäure wieder in gut elektrolysierbares umzuwandeln. Was Sie hier beim Chlorzink in so ausgesprochen deutlichem Maasse gesehen haben, gilt mutatis mutandis für alle Chloride, Bromide und Jodide im Schmelzfluss und spielt namentlich bei den wasseranziehenden unter ihnen eine hervorragende Rolle, was technisch von Bedeutung ist. Insbesondere tritt es auch zu Tage bei Litiumchlorid, Magnesiumchlorid (Carnallit) u. a., alle diese kann man nur gut elektrolysieren, wenn jede Spur von Wasser im Elektrolyten ausgeschlossen ist. Aber auch die nicht wasseranziehenden anderen leiden durch Spuren von Feuchtigkeit ein wenig; es sind nur graduelle Unterschiede vorhanden.

Eine zweite, für die Elektrolyse im Schmelzflusse wichtige Thatsache, die wir gefunden haben, ist die Verteilung der ausgeschiedenen Metalle in den Elektrolyten. Wenn man in ein geschmolzenes Salz das betreffende zugehörige Metall hineinbringt, so steigen vor dem Metall Nebel auf, welche sich in dem Elektrolyten verteilen. Dies lässt sich am besten in der Weise verfolgen, dass man in einem längeren Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glase einen Metallregulus mit seiner zugehörigen Salzschmelze überschichtet, das Reagenzrohr in ein Stativ senkrecht einspannt und unter die Spitze des Rohres eine Bunsenflamme stellt. (Der Versuch wird ausgeführt.) Ich habe hier etwas geschmolzenes Chlorblei, unter welchem sich ein Regulus von Blei befindet.

Sobald wir die Flamme des Bunsenbrenners sehr klein stellen, so dass sie eben noch hinreicht, Blei und Bleichlorid geschmolzen zu erhalten, bemerken wir deutlich unter der absolut wasserklaren Schmelze von Bleichlorid den scharfen Meniskus des geschmolzenen Bleies. Sobald wir nun die Flamme vergrössern und die Temperatur erhöhen, sehen wir einen braunen Nebel aus dem Bleiregulus aufsteigen, der sich allmählich in seiner Umgebung in der Schmelze auflöst und dieselbe gelb färbt. Sobald die Schmelze gesättigt ist, bleibt der Nebel als solcher in der Schmelze schweben, indem er dieselbe undurchsichtig und trübe macht und sich gleichzeitig mit einer ziemlich scharfen Zone nach oben gegen die noch klare Schmelze abgrenzt. Erhöhen wir jetzt die Flamme und die Temperatur noch weiter, so bemerken wir, wie die Zone, womit sich der Nebel gegen den noch klaren Elektrolyten abgrenzt, noch weiter in die Höhe steigt, während der Nebel gleichzeitig noch dichter und dunkler, fast schwarzbraun, wird. Während der Nebel vorher etwa 1 cm hoch über dem Regulus stand, steht er jetzt etwa 2 bis 3 cm hoch darüber. lassen wir nun die Flamme völlig das Rohr umspülen, so können wir den gesamten Elektrolyten mit schwarzen Nebeln erfüllen, sodass er total damit verunreinigt und völlig undurchsichtig ist.

Schrauben wir nun die Flamme wieder allmählich kleiner, so bemerken wir, wie der Nebel sich wieder verdichtet und absetzt. Zuerst erscheint der oberste Meniskus der Bleichloridschmelze da, wo diese an die Luft grenzt, wieder klar, dann senkt sich der Nebel in ziemlich scharfer Abgrenzung wieder herunter, das Bleichlorid wird oben aufgehellt, der Nebel sinkt in geschlossener Schicht immer weiter und weiter herunter, die gelbe Farbe des Bleichlorids verschwindet ebenfalls, und schliesslich wird die braunschwarze Nebelmasse bei dauernder Abkühlung scheinbar völlig von dem Regulus wieder aufgesogen. In dieser Weise hat Herr Helfenstein im hiesigen Laboratorium das Verhalten einer Reihe von Metallen unter ihren Halogenidschmelzen untersucht, und wir haben diesen Vorgang unter dem Namen eines „Diffusionsvorganges der Metalle in ihren Salzschmelzen" beschrieben und, soweit es bisher möglich war, analytisch verfolgt und bestimmt.

Die so erhaltenen Nebel besitzen für die meisten Metalle sehr charakteristische Färbungen. So ist der Zinknebel prachtvoll blau gefärbt, der Kadmiumnebel sehr schön rehbraun, der Bleinebel braunschwarz, der Silbernebel vollkommen schwarz.

Ob die Erscheinung, die eine ganz allgemeine ist, darauf beruht, dass das Metall sich in der Schmelze als solches auflöst oder spuren-



weise eine Chlorürbildung veranlasst, oder ob eine Zerstäubung des Metalles vorliegt, oder ob mehrere dieser Ursachen zusammenwirken, das ist mit Sicherheit noch nicht entschieden. Wir haben sie bisher immer auf wirkliche Lösung der Metalle in den Schmelzen zurückgeführt, weil uns dies nach allem, was wir beobachten konnten, immer noch als die plausibelste Annahme vorkam. Ich gebrauche dementsprechend im folgenden dafür den Ausdruck Metall-Lösung mit dem Vorbehalt, dass derselbe eventuell nicht ganz exakt ist.

Auf dieser „Löslichkeit" der Metalle in den Schmelzen beruht nun eine zweite chemische Reaktion, welche viele Metallhalogenide beim Schmelzen eingehen und welche ohne die Mitwirkung des Wassers erfolgt, wohl aber unter Umständen unter Mitwirkung der Lichtstrahlen. Es ist dies eine Zersetzung, die besonders den Jodiden zukommt. Sie geht vor sich nach der Gleichung:

$$n \cdot \overset{\text{II}}{M}J_2 = \underbrace{(n-1)\ MJ_2 + M}_{\text{Metalllösung.}} + J_2$$

Also ohne die Einwirkung des Luftsauerstoffes oder der Feuchtigkeit entweichen Spuren von Halogen, und zurück bleibt eine „gesättigte Lösung von Metall" in der Schmelze. Ich halte es nach dieser Erkenntnis für nicht ausgeschlossen, dass diese Reaktion vielleicht bei der Bildung des latenten Bildes in der photographischen Platte eine Rolle spielen könnte; man könnte sich denken, dass bei der Belichtung Brom als solches aus dem Bromsilber spurenweise in Freiheit gesetzt wird, und zurückbleibt eine feste Lösung von Silber, in Bromsilber, welche die Veranlassung giebt zur Bildung der ersten Silberkeime. Wie dem auch sei, im Schmelzflusse der Halogenide bei höheren Temperaturen ist diese Reaktion jedenfalls nachgewiesen. Für die elektrochemischen Erscheinungen bildet die Löslichkeit der Metalle in ihren geschmolzenen Salzen einen wichtigen Angelpunkt des Verständnisses. In der Praxis ist dieselbe oft beobachtet worden, und man hat sie dort fast immer auf die Bildung von Subchloriden zurückgeführt. Denn wenn wir das Metall an der Kathode elektrolytisch abscheiden, so tritt immer zuerst das Phänomen „der Lösung" auf, so dass, so lange die Schmelze mit dem Metall nicht gesättigt ist, sich dasselbe natürlich überhaupt nicht regulinisch ausscheiden kann, sondern es wird durch die Elektrolyse stets zuerst direkt Metalllösung gebildet. Infolge dessen wirken die Schmelzen jederzeit in den ersten Stadien der Elektrolyse als Depolarisatoren auf die Kathode, weil durch den Vorgang der Metalllösung nicht geduldet wird, dass die Kathode sich mit massivem Metall anreichert, solange die Schmelze nicht mit Metall gesättigt ist. Dies bewirkt aber, dass auch der Lösungsdruck des regulinischen Metalles in den ersten Stadien der Elektrolyse oder bei Anwendung unendlich kleiner Ströme nicht hergestellt werden kann.

Wenn nun die sich an der Kathode bildenden „Metalllösungen" an die Anode hinüber gelangen, wo Chlor, Brom oder Jod ausgeschieden wird, dann tritt eine zweite Kategorie von für die Elektrolyse geschmolzener Salze höchst wichtigen Erscheinungen auf. Die „Metalllösung" vereinigt sich dort wieder mit dem ausgeschiedenen Halogen, indem das Metallhalogenid zurückgebildet wird. An der Anode wirken also die Metalllösungen als Depolarisatoren, indem sie die Bildung von freiem Halogen verhindern. Es hat sich ergeben, dass die depolarisierende Kraft der Metalllösungen an der Anode eine enorm grosse ist, indem es vorkommen kann, dass selbst bei sehr erheblichen Stromstärken, z. B. $^1/_2$ Ampère, immer noch die Abscheidungsgeschwindigkeit des Halogens klein gegen die Wiedervereinigungsgeschwindigkeit, mit der Metalllösung ist, so dass auch bei solchen Stromstärken unter Umständen gar kein freies Halogen an der Anode auftritt.

Wenn wir uns nun vorstellen, die Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes würde in einem Apparat vorgenommen werden, in welchem die von der Kathode ausgehende „Metalllösung" an die Anode gelangen kann, sei es, dass die Elektroden nahe nebeneinander oder übereinander angeordnet seien, so werden wir es völlig begreiflich finden, dass die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, die im innigsten Zusammenhange mit den eben beschriebenen Erscheinungen steht, in ausserordentlichem Maasse von der Temperatur, von der Stromdichte, von der Lage und Entfernung

der Elektroden, sowie von der Form der angewandten Apparate beeinflusst wird. Wir befinden uns hier einem System gegenüber, das, der Ausdruck sei gestattet, in höchstem Maasse chemodynamisch ist, und das bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen kaum ein Analogon findet[1]). Aus diesem Grunde ist bei Anwendung und Uebertragung der Methoden, Regeln und Gesetze der Elektrolyse, die für wässerige Lösungen gelten und deren Gültigkeitsbereich und mathematische Ableitung Gleichgewichtserscheinungen zu Grunde liegen, Vorsicht geboten und angebracht. Die hier gezeichnete Kurventafel (vergl. Fig. 105) stellt die Stromausbeute an Blei, bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid dar, ausgeführt im **V**-Rohre bei einer Stromstärke von 1 Ampère und einem Elektroden-

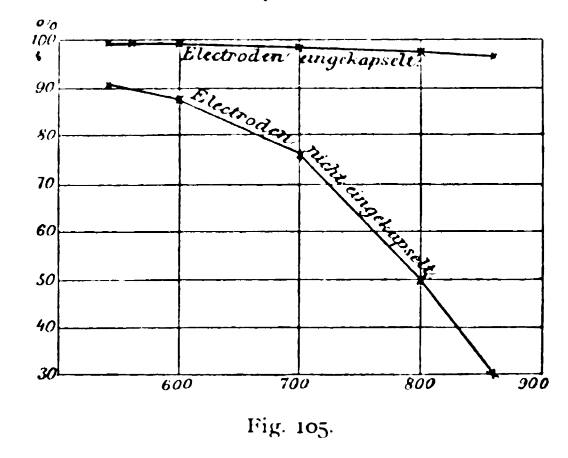


Fig. 105.

abstand von 35 mm. (Demonstration der Kurventafel.)

Beim Siedepunkt des Chlorbleies, 956°, schneidet die Kurve die Achse; wir haben hier die Stromausbeute Null oder nahezu Null; hingegen steigt bei niedrigen Temperaturen die Stromausbeute. Sie beträgt 3,2 % bei 920°; 12,3 % bei 900°; 54,9 % bei 800°; 76,6 % bei 700°; 87,7 % bei 600°; 92,2 % bei 540° (nahe oberhalb des Schmelzpunktes). Diese Ausbeuten sind jedesmal nach einer Dauer von 40 Minuten der Elektrolyse gemessen.

Mit steigender Temperatur steigt, wie wir gesehen haben, die Steighöhe der schwarzen Substanz über dem Regulus, und auch die „Löslichkeit" des Metalles, da die Intensität der schwarzen Nebelmasse steigt, ferner werden die mechanischen Bewegungen und Strömungen, welche diese mit sich fortführen, im Elektrolyten immer lebhafter und lebhafter, und daher wird die Geschwindigkeit, mit welcher der Regenerierungsprozess an der Anode vor sich geht, immer grösser und grösser, und dementsprechend wächst das „Lösungsvermögen" für das Metall an der Kathode, denn dieses wird um so grösser sein, je stärker der Elektrolyt sich von dem Sättigungszustand wieder entfernt, was durch die Regenerierungsgeschwindigkeit gegeben ist. Da nun die Stromstärke konstant geblieben ist, so ist auch die Abscheidungsgeschwindigkeit an Metall konstant, und es wird also mit steigender Temperatur die Lösungsgeschwindigkeit die Abscheidungsgeschwindigkeit übersteigen und infolge dessen die Stromausbeute, welche die Differenz beider ist, sinken. Aber nicht nur die Stromausbeute sinkt, sondern es sinken auch, wie die Beobachtungen ergeben, die Werte für die Polarisationen.

Wenn man letztere unter diesen verschiedenen Umständen verfolgt, so erhält man ganz entsprechend den Stromausbeute-Kurven analoge Kurven für die elektromotorischen Gegenkräfte, die sich bei der Elektrolyse ausbilden. An der Stelle, wo wir keine Stromausbeute haben, haben wir auch keine elektromotorischen Gegenkräfte, und es geht der Strom durch den Elektrolyten hindurch wie durch einen metallischen Leiter. An der Stelle, wo man die grösste Stromausbeute bekommt, haben wir die grössten elektromotorischen Gegenkräfte. Die Beziehung, welche zwischen den eintretenden Depolarisationen und der Stromausbeute besteht, konnte ich durch eine einfache mathematische Formulierung fixieren. Die anodischen und kathodischen Gegenspannungen können sich nur dann normal entwickeln, wenn keine Spur einer der entgegenwirkenden Erscheinungen vorhanden ist. Dieses nun erreicht man dadurch, dass man die Strömungen der Diffusion und Wirbelbewegungen verhindert, was geschehen kann durch Apparate mit grossem oder kleinem inneren Widerstande. Dies ist ein Apparat mit grossem inneren Widerstande. (Demonstration.)

---

1) Die Elektrolyse einer gemischten Lösung von Ferro- und Ferrichlorid zwischen Platinelektroden unter gleichzeitiger Anwendung eines kräftigen Rührwerkes ist in vieler Beziehung etwas ungefähr Aehnliches.

Die Kohlenelektrode wird zunächst in eine scharf anliegende Hülse aus schwer schmelzbarem Glas gesteckt, die bis über die V-Röhre hinausragt (siehe Fig. 106); am unteren Ende der Hülse ragt die Kohle etwa 5 mm frei hervor. Diese isolierte Elektrode kommt nun in ein schwer schmelzbares Reagenzglas von 13 mm innerem Durchmesser, welches eine Höhe von 45 mm vom Boden mit einem runden Loch (siehe Fig. 106 bei *L*) von 3 mm Durchmesser versehen ist. Dieses Loch hat den Zweck, eine Verbindung des Kathodenraumes mit dem V-Rohrraum und dadurch auch mit dem Anodenraum herzustellen. Das Reagenzglas samt der isolierten Elektrode kommt in den einen Schenkel des V-Rohres zu liegen. Die V-Rohre werden hier zur Aufnahme der Elektrodenkapseln entsprechend weiter gewählt, von einem inneren Durchmesser von 23 mm, so dass die Kathodenkapsel leicht neben der Hülse des Thermoelementes in einem Schenkel Platz findet. Das Loch des Reagenzglases wird aufwärts gestellt, so dass die flüssige Schmelze leicht cirkulieren kann.

In ähnlicher Weise wird auch die Anode eingekapselt, jedoch mit einigen, den Funktionen der Anode entsprechenden Modifikationen. Da das Halogen aus dem Bad in die Luft entweichen muss, wird zunächst eine Kohlenelektrode von 2 mm Durchmesser in eine Glasröhre von 8 mm innerem Durchmesser und diese in ein Reagenzglas, ähnlich demjenigen der Kathode, gesteckt; der Durchmesser dieses Reagenzglases ist etwa 15 mm. Das Loch des Reagenzglases ist hier nur 40 mm vom Boden entfernt. Das innere Glasrohr, in welches die Anode frei hineinzuliegen kommt, ist am unteren Ende zweizackig ausgebrochen, damit es nicht vollständig auf dem Reagenzglasboden aufruhen und so die Verbindung von Anoden- und Kathodenraum stören kann. Diese eingekapselte Anode wird so in das V-Rohr eingesetzt, dass sie auf der Kathodenhülse aufliegt.

Bei der Elektrolyse in diesem Apparate erhält man die schwarze Lösung ausschliesslich in dem Kathodenschenkel, wähend die ganze übrige Materie davon verschont bleibt, und man bekommt dann in einem solchen Apparat fast vollständig unabhängig von der Temperatur fast quantitative Stromausbeuten. Die erhaltenen Zahlen sind in Fig. 105 in der oberen Kurve dargestellt. Die Stromstärke war hier dieselbe, wie bei der unteren Kurve.

Die erhaltenen Zahlen für die Ausbeute bei verschiedenen Temperaturen sind:

560^0: 99,5 %; 600^0: 99,3 %; 700^0: 98,5 %; 800^0: 97,8 %; 860^0: 96,8 %.

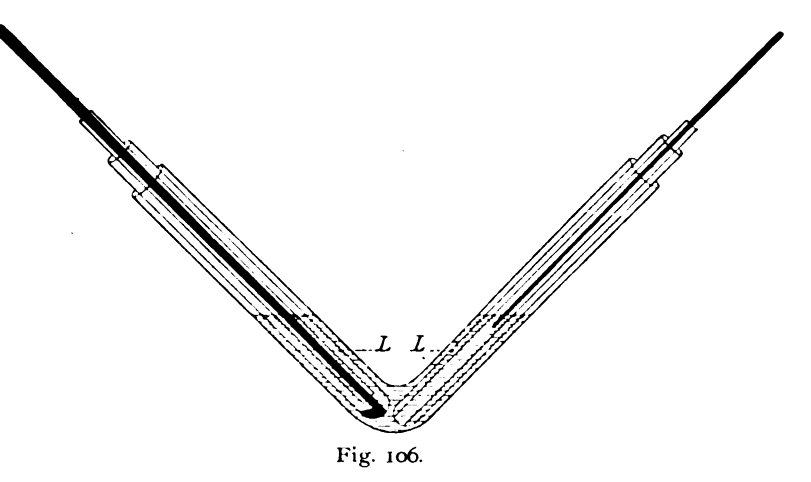


Fig. 106.

Bringen wir die Fehler in Rechnung, welche auch in diesem Apparat noch übrig bleiben, nämlich: dass aus der kathodischen Schmelze an deren Oberfläche im Kapselrohr Metallnebel in die Luft verdampfen und sich als metallisches Blei am Schenkel des Rohres ansetzt, und zählen wir die so entstandenen Verluste zu dem Resultat hinzu, so haben wir dort, wo sie bestimmbar waren, als Maximalzahl die Stromausbeute von 99,98 % erhalten, und haben so nachweisen können, dass das Faraday-sche Gesetz auch für die geschmolzenen Salze seine vollständige Gültigkeit besitzt, wenn es auch niemals in einem einfachen Apparate erfüllt wird. Gleichzeitig ist hierdurch der Nachweis geliefert, dass wirklich sämtliche Störungen erkannt und soweit beseitigt sind, als dies den experimentellen Umständen nach möglich ist. Bei der Bestimmung von Polarisationen und elektromotorischer Kraft bei geschmolzenen Salzen muss man auf diese Verhältnisse Rücksicht nehmen. Man kann dieselben auf zwei Wegen ermitteln: 1. indem man sich ent-

sprechende Ketten konstruiert, 2. durch Ausschaltung des elektrolisierenden Hauptstromes und Entladung der Elektrodenpotentiale durch ein Voltmeter von sehr hohem Widerstande.

Ich zeige Ihnen hier (Demonstration) die Kette $Pb|PbCl_2|Cl_2$ in Thätigkeit. Der Apparat musste mit Rücksicht auf die Zwecke der Demonstration primitiv gehalten werden und würde sich zu feineren Messungen in dieser Form nicht ohne weiteres eignen. Er besteht aus dem **V**-Rohr in seinem Erhitzungsofen (Fig. 101). An der einen Elektrode wird elektrolytisch entwickeltes und vorher sorgfältig durch diese Waschapparate getrocknetes Chlorgas durch einen röhrenförmigen Kohlenstift eingeleitet, an der anderen Elektrode befindet sich ein eingekapselter Bleiregulus. Die Elektroden sind mit dem Galvanometer verbunden, dessen Lichtbild hier projiziert wird. Vor dem Galvanometer befindet sich ein Graphitwiderstand von etwa 1,5 Megohm. Die Temperatur der Kette ist nunmehr ziemlich konstant geworden, wir aichen nur den Skalenausschlag mit einer elektromotorischen Kraft von 1 Volt (geschieht) und schalten nunmehr auf das „geschmolzene Element" um. Wir erhalten, wie Sie sehen, einen dauernden und vollkommen konstanten Ausschlag von 1,2 Volt, und wir können denselben stundenlang in vollkommener Konstanz erhalten, wenn sich nur die Temperatur nicht ändert. Unsere Kette funktioniert also als ein sehr konstantes galvanisches Element. Wir verbinden jetzt Blei mit Chlor zu Bleichlorid und erhalten hierbei 1,2 Volt Spannung.

Diese Spannung muss sich natürlich wiederfinden als elektromotorische Gegenkraft der Polarisation bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid unter denselben Bedingungen. Mein folgendes Experiment geht daher dahin, Ihnen auch dies vorzuführen. Leider können wir aber bei der Elektrolyse das entbundene Chlor nicht (wie in diesem Apparate geschehen) ableiten. Um Sie mit diesem Gase nicht zu belästigen, habe ich mir darum erlaubt, diesen Versuch hinten im Vorbereitungszimmer des Hörsales aufzustellen, wo sich ein passender Abzug befindet. Die Drähte, durch welche die Polarisation durch das Galvanometer entladen wird, führen hier heraus. Ich möchte nun zwei Herren bitten, zu kontrollieren, dass der Versuch im Nebenzimmer richtig ausgeführt wird. (Heiterkeit.) Der Apparat, welcher zur Anwendung kommt, ist wiederum das **V**-Rohr mit doppelter Einkapselung (Fig. 106) in dem eisernen Erhitzungsapparat (Fig. 101). Ein solcher Apparat besitzt im Gegensatz zu einem Apparat, bei dem die Elektrodenräume nicht getrennt sind, eine überraschend grosse Kapazität für die Polarisation; ich hoffe, Sie sogleich davon zu überzeugen. Der Strom ist geschlossen und die Elektrolyse in vollem Gange, ich schalte aus und entlade durch das Galvanometer. Wir erhalten, wie Sie sehen, einen Ausschlag, der wiederum 1,2 Volt beträgt, in Uebereinstimmung mit der Kette, da die Temperatur dieselbe ist.

Der Ausschlag ist, wie Sie sehen, ganz ausserordentlich konstant, so dass ein Zweifel an seiner Ablesung absolut ausgeschlossen ist, und er ist für die Entladung einer Polarisation durch das Galvanometer, wie Sie zugeben werden, von überraschender Dauer und Exaktheit. Die wirksamen Quantitäten an den Elektroden müssen also sehr beträchtliche sein. Im Anfange unserer Untersuchungen waren wir froh, wenn der Ausschlag sich überhaupt ablesen liess, dann brachten wir seine Dauer auf 20 Sekunden, später haben wir ihn auf eine Minute gebracht, und jetzt sind wir so weit, dass unser geschmolzener Akkumulator sich bereits fünf Minuten lang auf diese Weise entladen kann. Ich werde jetzt absichtlich dies Experiment fortgehen lassen, damit wir sehen, wie lange die konstante Entladung andauert, und uns überzeugen können, dass eine Willkürlichkeit in der Ablesung an diesem Ausschlag absolut nicht vorhanden sein kann. (Der konstante Ausschlag dauerte bei dieser Demonstration ca. acht Minuten, nach Ablauf dieser Zeit sank das Lichtbild auf der Skala allmählich gegen Null). Infolge dieser ausserordentlichen Konstanz der Ausschläge der Polarisation am Galvanometer habe ich geglaubt, ein Recht zu haben, dieselben zu einer thermodynamischen Berechnung verwerten zu dürfen. Nach der Gleichung von Gibbs-Helmholtz können wir bekanntlich aus der elektromotorischen Kraft eines stromliefernden Systems und dem Temperaturkoëffizienten derselben die Wärmetönung der arbeitenden chemischen Reaktion berechnen. Die Gleichung lautet: $\frac{U}{nF} = E - T\frac{dE}{dT}$. Hier



bedeutet U die Gesamtenergie der Reaktion (Wärmetönung), E die E. M. K. des Systems, T die absolute Temperatur, F die Konstante des Faradayschen Gesetzes und n die Wertigkeit.

Von allen bisher in meinem Laboratorium sehr zahlreich untersuchten Fällen sind die Bestimmungen am Bleichlorid die bisher weitaus am sichersten. Dieselben sind in folgender Tafel zusammengestellt:

$| C | Pb | PbCl_2 | Cl_2 | C |$.

t	E	$-\frac{dE}{dT}$	U	A'	$U - A' = U_{el}$	U_{th}	Δ
956	0,278	0,1298					
955	0,408	0,1231					
953	0,655	0,0291					
947	0,829	0,0183					
942	0,921	0,0119					
937	0,981	0,00246					
927	1,005	0,00245					
917	1,030	0,00114					
890	1,060	Mittelwert des Temperaturkoëffizienten von 506 bis 890° $\frac{dE}{dT} = -0,000584$	80,16	2,33	77,84	Konstant $= U_{18^0} + S_{Pb} - S_{PbCl_2} = 82,770 + 1,161 - 5,806 = 78,155$ Cal.	—0,32
857	1,081		80,23	2,26	77,97		—0,18
837	1,094		80,28	2,22	78,06		—0,10
817	1,106		80,29	2,18	78,11		—0,04
767	1,132		80,16	2,08	78,08		—0,08
747	1,143		80,11	2,04	78,07		—0,09
727	1,154		80,07	2,00	78,07		—0,08
707	1,164		80,02	1,96	78,06		—9,10
667	1,183		79,81	1,88	77,93		—0,23
657	1,188		79,76	1,86	77,90		—0,25
637	1,201		79,82	1,82	78,00		—0,15
617	1,217		80,05	1,78	78,27		+0,11
607	1,223		80,05	1,76	78,29		+0,14
577	1,240		80,01	1,70	78,31		+0,15
572	1,243		80,01	1,69	78,32		+0,17
562	1,249		80,02	1,67	78,35		+0,19
547	1,256		79,93	1,64	78,29		+0,14
537	1,261		79,92	1,62	78,30		+0,14
527	1,267		79,91	1,60	78,31		+0,15
506	1,282		80,03	1,56	78,47		+0,32
—	—	0,0007404	—	—	—	—	—
502	1,285		85,63	1,55	84,08	83,931	+0,15

In dieser Tabelle bedeutet t die Temperatur in Celsiusgraden, E den Mittelwert aus der beobachteten (eventuell in der einen Messreihe mit Hilfe der lokalen Temperaturkoëffizienten interpolierten) E. M. K. der Polarisation $\frac{dE}{dT}$ den mittleren Temperaturkoëffizienten; U stellt die nach der Formel von von Helmholtz berechnete Aenderung der Gesamtenergie

$$U = 2,23041 \left(E - T\frac{dE}{dT}\right),$$

d. h. in Kalorien die Wärmetönung der Reaktion bei der Temperatur t dar. Mit A' ist der Betrag der äusseren Arbeit, d. h. die bei der Vereinigung von 1 Mol Blei und 1 Mol Chlor von der Atmosphäre geleistete Arbeit, in kalorischem Maass ausgedrückt, bezeichnet. $U - A'$ stellt dann schliesslich als $U_{elektr.}$ die mit den aus thermochemischen Daten gewonnenen Werte für die Wärmetönung direkt vergleichbaren, auf elektrochemischem Wege gefundenen Aenderungen der Gesamtenergie dar.

Die Uebereinstimmung der elektromotorisch nach obiger Formel gefundenen Wärmetönungen bei verschiedenen Temperaturen mit den thermochemisch gefundenen ist, wie Sie sehen, eine sehr grosse. Die Differenzen betragen nur einige Hundert kleine Kalorien. Allerdings ist die Berechnung der Wärmetönung bei verschiedenen Temperaturen aus der thermochemisch gemessenen Wärmetönung bei 18° unter einer gewissen Voraussetzung angestellt worden, nämlich der, dass die Aenderung der spezifischen Wärmen der reagierenden Bestandteile mit der Temperatur gleich der Aenderung der spezifischen Wärme der gebildeten Bestandteile mit der Temperatur ist, so dass diese beiden Aenderungen sich nahezu kompensieren oder zu einer Konstanten zusammentreten. Diesen Schluss glaubten wir machen zu können, weil der Temperaturkoëffizient z. B. beim Bleichlorid bis 890° sich, wie aus zahllosen Einzelbestimmungen hervorgeht, als durchaus oder nahezu konstant erweist. Es lässt sich dann durch eine thermodynamische Rechnung, welche ich angestellt habe, zeigen, dass unter solchen Umständen die Wärmetönung von der Temperatur unabhängig sein muss. Diese thermodynamische Rechnung beruht darauf, dass man die Gleichung von Gibbs-Helmholtz nach der Temperatur differenziert und das Resultat mit der allgemeinen thermodynamischen Formel für die Wärmetönung einer Substanz, die aus dem ersten Hauptsatze abgeleitet ist, in Vergleich bringt.

Ich hätte Ihnen nun gerne noch einiges weitere aus dem Gebiete der Elektrochemie geschmolzener Salze vorgeführt, das wir bearbeitet haben, wie z. B. ein „geschmolzenes Danielelement", wie das Element

$$Zn | ZnCl_2 | PbCl_2 | Pb.$$

Wir haben viele derartige Kombinationen in Bezug auf ihre E. M. K. und deren Temperaturkoëffizienten gemessen. Es zeigt sich die Eigentümlichkeit, dass diese Ketten, ganz analog wie bei den wässrigen Lösungen, nur äusserst

kleine Temperaturkoëffizienten besitzen. Ferner haben wir in jüngster Zeit eine Arbeit über „geschmolzene Konzentrationsketten“ ausgeführt, von denen ich Ihnen gern die Kette

$$Ag \mid \underset{c_1}{AgCl} \mid \underset{c_2}{AgCl} \mid Ag$$

in Thätigkeit gezeigt hätte. Auf diese Ketten (das Lösungsmittel ist ein Gemenge von geschmolzenen Alkalichloriden) lässt sich die Formel von Nernst anwenden. Diese Experimente sind aber doch recht schwierig und wenig zur Demonstration geeignet; Meine Zeit ist ohnehin überschritten, und überdies sind die Vorbereitungen zur Demonstration der Ihnen gezeigten Erscheinungen schon äusserst schwierige gewesen.

Hoffentlich ist es mir gelungen, Sie davon zu überzeugen, dass wir auf diesem Gebiete schon längst nicht mehr herumtasten, sondern dass wir es so weit gebracht haben, dass eine exakte Behandlung desselben möglich ist, wie eine solche gegenwärtig beim anorganischen und elektrochemischen Arbeiten gefordert werden muss.

Präsident: Meldet sich jemand zur Diskussion?

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Ich habe mich vor einer Reihe von Jahren mit der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink beschäftigt und genau dieselben Resultate gefunden wie Herr Dr. Lorenz. Ich habe auch gefunden, dass die Elektrolyse des geschmolzenen Chlorzinkes glatt von statten geht. Ein direktes Verwerten in der Praxis ist nicht ohne weiteres möglich, weil die schwierige Frage nach der geeigneten Apparatur erst zu lösen ist. Ich komme nun auf das „beschränkte Lob“ zurück, das mir Herr Prof. Lorenz in Bezug auf die Qualität meines Chlorzinkes gespendet hat. Herr Prof. Lorenz hat bereits angegeben, woran der Fehler liegt. Das Chlorzink elektrolysiert sich glatt, wenn es rein ist und der Formel $ZnCl_2$ entspricht. Chlorzinke, die basisch sind oder Oxychloride enthalten, thun dies nicht. Das Chlorzink, das in meinen Werken hergestellt wird, ist zum allergrössten Teil ein sehr reines Chlorzink, das ziemlich genau der Formel $ZnCl_2$ entspricht. Es legen auch die meisten Abnehmer Wert darauf, dass sie nicht basisches, also neutrales Chlorzink erhalten, und dieses hat zweifelsohne auch Herr Professor Lorenz früher bekommen. Es sind nur wenige Chargen, die etwas basisch ausfallen, und wahrscheinlich ist jetzt Herrn Professor Lorenz von dieser Qualität versehentlich zugeschickt worden. Ich werde in Zukunft mehr aufpassen. (Heiterkeit.)

Herr Prof. Lorenz: Es sollte das natürlich kein Vorwurf sein. Wir wissen beide, dass die Sache sehr schwierig ist, und ich dachte mir daher, Herr Dr. Goldschmidt würde vielleicht diese Schwierigkeit noch nicht mit Sicherheit überwunden haben.

Herr Dr. Goldschmidt: Doch; sie ist seit mehreren Jahren überwunden. Ich befinde mich leider in der peinlichen Lage, als Industrieller mich über diese Frage nicht frei aussprechen zu können.

Herr Dr. Bredig: Ich möchte nur kurz darauf aufmerksam machen, wie man leicht zwischen einer Suspension und einer Lösung unterscheiden kann. Das Verfahren ist von Tyndall und anderen angegeben worden, und zwar handelt es sich einfach darum, dass man Suspensionen, die man im Mikroskop nicht mehr zu erkennen vermag, dadurch erkennt, dass dieselben scheinbar fluoreszieren, in Wirklichkeit aber das Licht nur diffus, und zwar polarisiert, reflektieren. Wollen wir also von einer Flüssigkeit wissen, ob sie eine Lösung ist oder eine Suspension, so können wir dies durch Beobachtung dieser scheinbaren Fluoreszenz mit Hilfe eines Nickols und Drehung desselben unterscheiden; erweist sich sein Licht als polarisiert, so handelt es sich um eine Suspension. Wenn also die scheinbaren Metall-Lösungen des Herrn Prof. Lorenz Suspensionen sind, so müssen sie auch die erwähnte polarisierte Lichtdiffusion zeigen.

Herr Dr. Pip: Ich möchte Herrn Professor Lorenz fragen, ob er bei diesen zahlreichen Versuchen auch das Funkeln der Anode beobachtet hat, eine bis jetzt wohl noch unaufgeklärte Erscheinung.

Herr Dr. Lorenz: Gewiss, das haben wir sehr häufig beobachtet. Die Erscheinung ist



dieselbe wie bei den Wehnelt-Unterbrechern. Man kann einen Wehnelt-Unterbrecher aus einem geschmolzenen Salz konstruieren, und zwar so, dass man an den Elektroden die Funkenerscheinungen hervorruft oder in der Mitte des kleinen Röhrchens.

Herr Dr. Pip: Haben Sie dabei eine bestimmte Abhängigkeit von der Spannung gefunden?

Herr Dr. Lorenz: Ich habe diese Erscheinung nicht weiter verfolgt; sie hat uns immer nur gestört.

Herr Dr. Pip: Es heisst nämlich allgemein, dass diese Erscheinung von der Temperatur abhängig sei; ich habe aber auch schon bei niedrigen Temperaturen gesehen, dass das Funkeln eintritt.

Herr Prof. Lorenz: Sehr abhängig ist die Sache auch von der Stromdichte.

Präsident: Ich bitte nunmehr Herrn Dr. Palmaer, das Wort zu ergreifen.

Herr Dr. W. Palmaer-Stockholm:

ÜBER EINEN VERSUCH ZUR DEMONSTRATION DES ELEKTROLYTISCHEN LÖSUNGSDRUCKES.

Hochansehnliche Versammlung! Aus der Nernstschen Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes der Metalle kann man in sehr einfacher Weise eine sehr merkwürdige Erscheinung ableiten, die zugleich als eine Bestätigung und sogar Demonstration dieser Theorie betrachtet werden kann, und die ich Ihnen heute vorführen möchte. Der Versuch ist schon früher von mir beschrieben worden[1]), aber es könnte vielleicht doch von Interesse sein, ihn zu sehen.

Um zunächst die Theorie des Versuches klarzulegen, können wir Fig. 107 betrachten. Es ist C eine Quecksilbermasse am Boden eines Gefässes, B ein Glasrohr mit sehr feiner Oeffnung. Das Gefäss sei mit $^1/_{2000}$ normaler Merkuronitratlösung gefüllt. Wir denken uns zuerst das Rohr B durch einen in der Abbildung nicht angedeuteten Glashahn verschlossen. Nun ist der elektrolytische Lösungsdruck des Quecksilbers sehr klein, und das Quecksilber ladet sich auch in dieser ziemlich verdünnten Lösung positiv und die Lösung negativ. Das heisst, nach Nernst, der Lösungsdruck des Quecksilbers ist kleiner als der osmotische Druck der Quecksilberionen in dieser Lösung. Es treten somit eine winzige Menge Hg-Ionen aus der Lösung in das Quecksilber, das dadurch positiv geladen wird, und eine entsprechende Menge negativer Ionen, in diesem Falle also NO_3, werden herangezogen, um die Doppelschicht zu bilden, wie es in der Abbildung angedeutet worden ist. Dieser Vorgang hört auf, nachdem die entstandene Potentialdifferenz einen gewissen Wert erreicht hat, wonach das Gleichgewicht hergestellt ist. Nun öffnen wir den Hahn des Rohres B, wobei ein Tropfen T sich loslöst und nach unten fällt; er ist positiv geladen und schleppt eine gewisse Menge NO_3 mit sich. Es tritt bei B ein neuer Tropfen nach; diese Quecksilbermasse ist zunächst ungeladen. Es muss deshalb, um die bestimmte Potentialdifferenz aufrecht zu halten, eine neue Menge Hg-Ionen aus der Lösung sich auf dem Tropfen niederschlagen und eine entsprechende Menge NO_3-Ionen herangezogen werden. So wird der neue Tropfen abgelöst, und ein dritter kommt an dessen Stelle. Sie sehen aber, dass in dieser Weise fortwährend sowohl Hg-Ionen wie NO_3-Ionen aus der Nähe der Tropfstelle B weggeführt und dass also die Lösung in der Nähe von B an Quecksilbersalz ärmer, das heisst verdünnter wird. — Wie geht es nun unten bei C? Dort herrschte zuerst Gleichgewicht; wenn aber der Tropfen T sich mit dem Quecksilber C vereinigt hat, wird dem Quecksilber C ein Ueberschuss von positiver Elektrizität zugeführt, und dadurch wird eine kleine Menge Quecksilberionen in die Lösung getrieben, und zwar ebensoviel, wie es dem nach unten mitgeschleppten

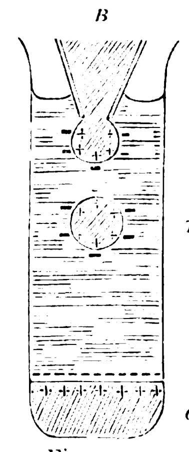


Fig. 107.

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 257 (1899) sowie 25, 266 (1898)

NO_3 entspricht; es wird also die Menge des Quecksilbersalzes bei *C* vermehrt, die Lösung wird dort konzentrierter. Es ist dies Phänomen von Herrn Prof. Nernst in seinem bekannten Vortrage: „Ueber Berührungs-Elektrizität" in der Beilage zu Wied. Ann. 1896 vorhergesagt worden.

Ein feines Glasrohr, aus dem Quecksilber herausquillt, wird, wie bekannt, als eine Tropfelektrode bezeichnet. Ich werde jetzt zeigen, wie man die erwähnten Konzentrationsänderungen mit rein chemischen Mitteln nachweisen kann.

Hierzu ist zunächst eine sehr kräftige Tropfelektrode notwendig. Eine solche kann man in folgender Weise erhalten (Fig. 108). Ein konischer Glaspfropf wird in ein konisches Glasrohr *s* sehr gut eingeschliffen, so dass es völlig quecksilberdicht wird. Dann werden eine grössere Zahl feiner Striche am Pfropf eingeätzt und schliesslich der Pfropf oben etwas abgeschliffen, so dass der dicht anschliessende Teil eine Höhe von mehr als 3 mm hat. Es geschieht dies, um den Reibungswiderstand in den feinen Rinnen möglichst zu verkleinern, durch den, wie der Versuch lehrte, sonst die Ausflussgeschwindigkeit wesentlich herabgesetzt werden kann. Bei der von mir benutzten Tropfelektrode hat der Pfropf einen Diameter von 7 mm und daher einen Umkreis von 22 mm; auf demselben sind 100 Ritzen gemacht worden, und es kommen also beinahe fünf Ritzen auf 1 mm. Unter dem Mikroskop sieht man, dass diese Ritzen aus flachen Vertiefungen bestehen, welche etwa 0,06 mm breit sind, während die Tiefe etwa ein Drittel der Breite ausmacht. Wir haben hier eine solche.

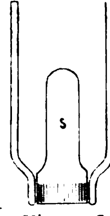


Fig. 108.

Es ist ein Druck von über 1 Atm. erforderlich, um das Quecksilber durch alle Ritzen durchzupressen.

Eine ähnliche Vorrichtung kann, nebenbei bemerkt, auch verwendet werden, um das Quecksilber zu reinigen. Man macht dann die Ritzen viel gröber, so dass ein Druck von 7 cm genügt, um *Hg* hindurchzupressen. Ich zeige auch eine solche, die, mit 50 Ritzen versehen, gestattet, das Quecksilber in kürzester Zeit in sauberer Weise durch Salpetersäure tropfen zu lassen.

Um den Effekt der Tropfelektrode zu erhöhen, wird das Quecksilber unter Druck herausgepresst. Es wird das Quecksilber in einen starken Glasballon gegeben, der mit der Tropfelektrode durch einen starken Kautschukschlauch verbunden wird, und unter 4 bis 5 Atm. herausgepresst. Man verwendet eine Gasbombe, sei sie mit Kohlensäure, Wasserstoff oder irgend einem gegen *Hg* indifferenten Gas gefüllt, die mit einem Druckreduzierventil versehen ist.

Man kann nicht diese Tropfelektrode in ein grosses Becherglas, das mit der verdünnten *Hg*-Lösung gefüllt ist, einfach eintauchen lassen, dann tropfen lassen und schliesslich mittels einer Pipette Proben aus der Nähe der Tropfelektrode, sowie an dem am Boden des Bechers sich ansammelnden Quecksilber nehmen; bei dieser Anordnung wird die Lösung durch die Tröpfchen kräftig umgerührt, und die Konzentrationsänderungen werden sofort ausgeglichen. Man muss sich vielmehr eines einfachen Kunstgriffes bedienen, der durch Fig. 109 erläutert wird.

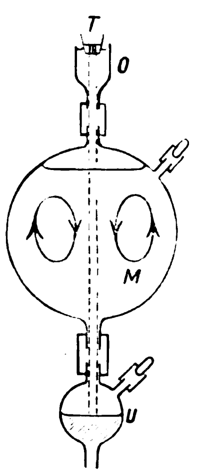
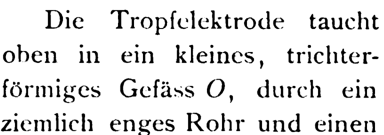


Fig. 109.



Die Tropfelektrode taucht oben in ein kleines, trichterförmiges Gefäss *O*, durch ein ziemlich enges Rohr und einen Schlauch mit dem mittleren grossen Gefäss *M* verbunden. Die Tröpfchen, die in riesiger Menge schnell durch das Rohr und den Schlauch getrieben werden, verhindern in wesentlichem Grade das Aufdrängen der Flüssigkeit im Gefäss *M* in den Trichter *O*, wie man sich dann durch direkten Versuch mit gefärbten Flüssigkeiten überzeugen kann. Dadurch wird es ermöglicht, dass die Flüssigkeit in *O* ziemlich weitgehend an Quecksilbersalz erschöpft werden kann. Die gleiche Einrichtung, nur in umgekehrter Richtung, ist beim kleinen unteren Gefäss *U* angebracht, wodurch die Konzentrationsvermehrung dort beobachtet werden kann.

An dem Apparat, der hier aufgestellt ist, sehen Sie ausserdem ein seitliches Reservoir, das zum Regulieren des Flüssigkeitsniveaus dient, und ausserdem ein Gefäss, das das *Hg* durch ein Ueberlaufrohr unten austreten lässt, so dass

auch das Quecksilberniveau konstant gehalten wird und nicht durch dessen Schwankungen ein Vermischen der Flüssigkeiten in *O*, *M* und *U* eintreten kann.

Wenn ich nun fünf Minuten lang das Quecksilber unter 5 Atm. herauspresse, so werden deutliche Konzentrationsänderungen sich ausgebildet haben. (Der Versuch konnte wegen vorgerückter Zeit nicht ausgeführt werden.)

Die Flüssigkeit ist folgendermaassen bereitet worden. 0,25 g Hg_2SO_4 sind in zwei Liter Wasser gelöst worden und dann eine Stunde lang mit *Hg* geschüttelt worden. 0,25 g Hg_2SO_4 entspricht einer $^1/_{2000}$ normalen Lösung; das Salz löst sich jedoch nicht vollständig auf, vielmehr wird ein gelbes basisches Salz ausgeschieden, während die Lösung infolge der Hydrolyse etwas sauer wird. In Wirklichkeit ist also die Lösung schwächer als $^1/_{2000}$ normal. Das Schütteln mit *Hg* hat den Zweck, die Lösung in Gleichgewicht mit *Hg* unter Anwesenheit von Sauerstoff der Atmosphäre zu bringen, so dass spätere Umsetzungen ausgeschlossen sind.

Man kann auch die *Hg*-Mengen durch die Färbung mit H_2S kolorimetrisch annähernd bestimmen. Aber nicht nur *Hg*, sondern auch NO_3, also $HgNO_3$, wird von oben nach unten transportiert. Es müssen sich also auch Aenderungen des Nitratgehaltes nachweisen lassen. Das habe ich auch gethan, indem ich die Nitratmenge mit Indigolösung bestimmte. Diese Bestimmung erfordert aber zu viel Zeit, um in einer Vorlesung ausgeführt werden zu können.

Ich gebe hier einige Zahlen, die die Konzentrationsänderungen veranschaulichen. Die Konzentration der ursprünglichen Lösung ist dabei gleich 1 gesetzt.

	Hg-Konz.	NO_3-Konz.
O	0,51	0,87
M	1	1
U	1,41	1,11.

Wie man sieht, sind die prozentischen Aenderungen viel kleiner bei NO_3 als bei *Hg*. Dies wird zum Teil wenigstens durch die Hydrolyse erklärt. Wir haben dadurch mehr $\overset{-}{NO_3}$- als $\overset{+}{Hg}$-Ionen in der Lösung, und da dieselben Mengen transportiert werden, müssen die prozentischen Aenderungen bei $\overset{-}{NO_3}$ kleiner ausfallen. Vielleicht hängt es auch von den mangelhaften analytischen Methoden ab.

Dies wäre also der betreffende Versuch, der mir zur Veranschaulichung der Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes während der Vorlesung nicht ungeeignet erscheint. Der Versuch wird aus der Theorie sehr einfach hergeleitet, ist durch diese Theorie vorhergesagt worden und wird wohl nur schwer in anderer Weise erklärt werden können. Man kann sagen, dass durch diesen Versuch der Uebergang von Ionen bei Berührung eines Metalles ohne Schliessung eines Stromkreises durch rein chemische Mittel nachgewiesen wird. Der Apparat ist ein wenig kompliziert, aber einmal aufgebaut, steht er immer parat. Wenn man sich damit begnügen will, die Konzentrationsänderungen nur oben oder nur unten nachzuweisen, so kann er bedeutend vereinfacht werden, wie ich in der Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 28 ausführlicher dargelegt habe.

Dieser Versuch wurde nicht ausgearbeitet, um den elektrolytischen Lösungsdruck veranschaulichen zu können. Er wurde vielmehr gemacht, um die von Herrn Prof. Nernst gegebene Deutung der kapillarelektrischen Erscheinungen zu verifizieren. Die Konzentrationsänderungen wurden zuerst in noch tausendmal verdünnterer Lösung, wo alle chemischen Mittel versagen, mit einer gewöhnlichen einfachen Tropfelektrode elektrometrisch nachgewiesen, und zwar im Institut des Herrn Prof. Nernst vor drei Jahren; ich benutze auch hier die Gelegenheit, meinem hochgeschätzten Lehrer für seine Anregung zu danken. Es wäre auch von Interesse, gewisse Streitfragen auf kapillarelektrischem Gebiete an der Hand dieser Versuche zu diskutieren, aber dazu fehlt heute die Zeit.

Die Apparate, auch der Quecksilberreinigungsapparat, können von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., bezogen werden.

Herr Prof. Dr. Abegg: Ich möchte nur bemerken, dass im Breslauer Institut zur Reinigung des Quecksilbers ein sehr einfacher Apparat benutzt wird, nämlich ein quer abgeschnittenes spanisches Rohr, durch dessen natürliche Poren das Quecksilber sehr fein und schön heraustritt.

Herr Prof. Dr. Le Blanc: Ich möchte bemerken, dass man am einfachsten ein Stück Diaphragmaplatte nimmt, statt eines Bambus-



rohres. In diesem Falle kommt das Quecksilber ebenfalls fein verteilt heraus.

Herr Dr. Palmaer: Ich habe den Apparat mit dem Bambusrohr auch vielfach in Gebrauch gesehen; aber derselbe leidet am gleichen Uebelstand wie das Leder. Er ist nicht sehr zuverlässig, und nach gewisser Zeit fällt das Rohr herunter und damit auch das Quecksilber. Auch können sich die Poren verstopfen, die sich dann nicht mehr reinigen lassen.

Präsident: Ich möchte nunmehr den Herren Rechnungsrevisoren das Wort erteilen über das Resultat ihrer Prüfung.

Herr Dr. Schall: Wir möchten beantragen, unserem Schatzmeister Decharge zu erteilen; Herr Professor Lepsius und ich haben gestern die Prüfung der Rechnungen vorgenommen und dieselben richtig befunden.

Präsident: Unser Schatzmeister hat sich also auch diesmal bewährt, und ich danke ihm namens der Gesellschaft bestens.

Weitergehend möchte ich nun Herrn Professor Dr. Le Blanc ersuchen, das Wort zu ergreifen.

Herr Prof. Dr. M. Le Blanc:

DIE ELEKTROLYTISCHE REGENERATION VON CHROMSÄURE UND DIE HERSTELLUNG SÄUREBESTÄNDIGER DIAPHRAGMEN.

Natriumbichromat in saurer Lösung bildet ein in der Industrie viel benutztes Oxydationsmittel; namentlich wird es allgemein zur Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon gebraucht. Bei dem Oxydationsprozess geht das Chromat in schwefelsaures Chromoxyd über, und man ist nun seit langer Zeit bemüht, dieses wieder in Chromat zu verwandeln. Das Streben geht also mit anderen Worten dahin, das Chrom bei möglichster Ausschliessung aller Stoffverluste als möglichst billigen Sauerstoffüberträger auszubilden.

Das bisher übliche Regenerationsverfahren besteht in der Ausfällung des Chroms aus der schwefelsauren Lösung durch Kalk, Glühen des Gemenges von Gips, Chromoxyd und überschüssigem Kalk und Behandeln der nun Calciumchromat enthaltenden Masse mit Natriumsulfatlösung, wobei Natriumchromatlösung entsteht, die nach Trennung von Kalk und Gips für neue Oxydation bereit ist. Man sieht schon auf den ersten Blick, dass das Verfahren wenig rationell ist, da sämtliche Schwefelsäure als wertloser und lästiger Gips ausscheidet. Dazu kommt ein nicht unerheblicher Verlust an Chrom selbst, sowie noch andere Unzuträglichkeiten, so dass das lebhafte Suchen nach einem besseren Verfahren erklärlich ist. Hierbei schien nun die in den letzten Jahren in so lebhaftem Aufschwung begriffene Elektrochemie zur Helferin berufen zu sein.

Man kann elektrolytisch das Chromoxyd in alkalischer und in saurer Lösung oxydieren. Auf erstere Verfahren [1]) gehe ich nicht ein, da sie ebenfalls den Verlust der gesamten Schwefelsäure einschliessen und schon aus diesem Grunde wenig aussichtsvoll erscheinen. Von letzteren ist ein schon im Jahre 1886 von Fitzgerald genommenes englisches Patent erwähnenswert. Er brachte die saure Chromoxydlösung auf die Anodenseite eines mit Diaphragma versehenen Gefässes, während er in den Kathodenraum, um gleichzeitig Zink zu gewinnen, eine Zinksulfat- oder Zinkammoniumsulfatlösung gab. Theoretisch erscheint eine solche Verbindung zweier nutzbringender Arbeitsleistungen recht schön, und es herrscht vielfach die Ansicht, dass man bei vielen elektrolytischen Prozessen sein Augenmerk auf eine solche Verkuppelung richten müsse; bei der Chloralkaligewinnung haben wir sie auch, doch liegt sie hier im Wesen des Vorganges. In der Praxis lässt sich eine derartige künstliche Verbindung nicht allzu oft herstellen, denn dem etwaigen Nutzen steht immer die grosse Gefahr gegenüber, dass zur Gewinnung des einen Stoffes stets der andere mit erzeugt werden muss, auch wenn seine Herstellung völlig unrentabel ist. Bei der veränderlichen Konjunktur ist daher bei derartigen Anlagen grosse Vorsicht geboten.

Für die elektrolytische Chromregeneration im grossen ist natürlich der Vorschlag Fitzgeralds unbrauchbar; denn wo sollte man die Mengen

1) Näheres darüber siehe bei Regelsberger, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1899, S. 1123.



Zinksulfatlösung herbekommen? Nun liegt es nahe, die Zinksulfatlösung durch Schwefelsäure zu ersetzen. Thun wir dies und schicken dann Strom durch die Zelle, so bemerken wir bald, dass eine Anreicherung von Schwefelsäure auf der Anodenseite und eine Verarmung auf der Kathodenseite eintritt. Es würde also bei diesem Verfahren nötig sein, die überschüssige Schwefelsäure von Zeit zu Zeit durch Kalk aus der Chromlauge auszufällen, und die verdünnte, durch hinübergewandertes Chrom verunreinigte Schwefelsäure auf der Kathodenseite durch frische konzentrierte Säure zu ersetzen.

Alle derartigen Uebelstände beseitigt nun das patentierte Verfahren, dessen wir uns neuerdings in den Höchster Farbwerken bedienen. Wir bringen die möglichst gut leitende Lösung des schwefelsauren Chromoxyds in Schwefelsäure sowohl auf die Anoden-, wie auf die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen Gefässes. Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt auch hier eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein; auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite oxydierte Lauge kann ohne weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die frühere Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Leiten wir nun wieder Strom durch, so giebt die Kathodenlauge, die bei dieser zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure war, als die Anodenlauge, den Ueberschuss davon an letztere ab. Es wird also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, indem wir die Lauge ganz oder teilweise abwechselnd an die Kathode und Anode bringen, erreicht, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure u. s. w. stattfindet, und dass thatsächlich dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne irgend einen Verlust an Substanz beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann.

Was die Oxydationsausbeute in Bezug auf die hindurchgegangene Strommenge anlangt, so ist sie hauptsächlich davon abhängig, wie viel Prozent Chromoxyd die Lösung enthält, und wie hoch diese oxydiert werden soll, sowie ferner von der Menge der in der Lauge befindlichen organischen Substanzen, die durch die oxydierende Wirkung des Stromes verbrannt werden; schliesslich auch noch von der Beschaffenheit der Elektroden und der Temperatur. Im allgemeinen wird man mit 70 bis 90 % Ausbeute im Grossbetrieb rechnen können. Ueber die nötige Spannung lassen sich ebenso wenig genaue Angaben machen. Diese ändert sich mit der Leitfähigkeit der benutzten Laugen, der Stromdichte, dem Abstand der Elektroden, der Temperatur der Flüssigkeit, der verwandten Diaphragmenmasse. Hat man z. B. billige elektrische Energie zur Verfügung, so wird man auf eine möglichst geringe Spannung keinen besonderen Wert legen, sondern andere Verhältnisse in erster Linie berücksichtigen. In jedem einzelnen Falle müssen besondere Erwägungen angestellt werden, um das wirtschaftlich beste Resultat zu erhalten. Gewöhnlich wird man die Spannung zwischen 2,7 und 4 Volt halten.

Als Anoden kommen wohl nur Bleielektroden in Betracht, die sich sofort mit einer Schicht Bleisuperoxyd bedecken. Ich habe schon gelegentlich vor längerer Zeit in der ersten Auflage meines Lehrbuches darauf hingewiesen, dass im Akkumulator die Wasserzersetzung bei Spannungen noch nicht erfolgt, bei denen sie unter anderen Umständen, z. B. bei Platinanoden, schon lebhaft ist, und dass durch diese Eigenschaft die Ladung der Akkumulatoren erst möglich wird. Nun haben in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift Nernst und Dolezalek[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass die Entwicklung des Wasserstoffes am Blei gegenüber dem Platin eine Ueberspannung von 0,3 Volt erfordert. Ich vermute, dass auch der Superoxydplatte eine gewisse Ueberspannung zukommt, die in unserem Fall die Ueberführung der dreiwertigen Chrom-Ionen in sechswertige gestattet, ohne dass freier Sauerstoff in beträchtlicher Menge entweicht. Diese Auffassung wird gestützt durch die Angabe von Regelsberger[2]), dass er mit Platinanoden erheblich schlechtere

1) Diese Zeitschrift, Jahrg. 6, 1900, S. 549.
2) Diese Zeitschrift, Jahrg. 6, 1899, S. 308.



Ausbeuten als mit Bleianoden erhielt. Seine Ansicht jedoch, dass die Oxydation zu Chromsäure nur durch Vermittlung des Bleisuperoxyds zu stande kommt, das sich abwechselnd bildet und wieder zersetzt, scheint mir unnötig kompliziert; aus der bekannten Thatsache, auf die wir bald noch einmal zu sprechen kommen, dass nämlich Bleisuperoxyd saure Chromlösung zu Chromat oxydiert, folgt sie keineswegs mit Notwendigkeit.

Eine bedeutende Schwierigkeit bestand aber für die Ausführung der soeben beschriebenen Chromregeneration in grossem Maassstabe: die Beschaffung brauchbarer Diaphragmen. Ich will zur Bekräftigung einen Satz citieren, den Regelsberger[1]), der sich auch mit der Chromregeneration beschäftigte, vor circa einem Jahr äusserte: Dem Verfahren der Oxydation in saurer Lösung dürfte zweifelsohne ein grosser Erfolg beschieden sein, sobald es gelingt, die Diaphragmenfrage, die noch heute ein heikler Punkt in der Technik der elektrochemischen Industrie ist, zur Zufriedenheit zu lösen.

Ehe wir jedoch auf die Bemühungen zur Herstellung brauchbarer Diaphragmen eingehen, wollen wir uns die Frage vorlegen, ob nicht ein Arbeiten ohne Diaphragma aussichtsvoll ist. Elektrolysiert man saure schwefelsaure Chromlauge ohne Diaphragma, so bemerkt man zwar auch eine oxydierende Wirkung des Stromes, die Ausbeute ist aber kläglich. So erhielten wir bei einem Versuch mit einer schwefelsauren Lösung, die circa 100 g Chromoxyd im Liter enthielt, zwischen Bleielektroden bei einer Stromdichte von 0,03 Amp. auf 1 qcm oder 300 Amp. auf 1 qm eine Stromausbeute von noch nicht 10% bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar enthielt die Lauge nach Beendigung des Versuches nur circa 6 g Chromsäure im Liter; also trotz der geringen Konzentration der gebildeten Chromsäure schon dieser grosse Verlust. Wählt man die Stromdichte auf der Kathode höher, so kann man natürlich die Ausbeute vergrössern bei gleichzeitig vermehrter Spannung; an eine praktische Verwertung des Verfahrens ist aber nicht zu denken. Auch Wechsel des Kathodenmaterials führte zu keiner Besserung.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 1123.

Einen abgeänderten Weg zur Oxydation ohne Diaphragma kann man einschlagen, wenn man die zu oxydierende Substanz gleichzeitig mit in das chromsaure Bad hinzugiebt. Hierauf ist neuerdings von Darmstädter ein Patent genommen worden. Er geht von dem Gesichtspunkte aus, dass die gebildete Chromsäure ihren Sauerstoff sofort an die zu oxydierende Substanz abgiebt, so dass die Kathode ihre reduzierende Wirkung auszuüben nicht im stande ist, und die oxydierte Substanz selbst vielfach von der Kathode wenig oder gar nicht verändert wird. Abgesehen von der letzten Annahme muss schon auf Grund der Erfahrung, dass die Wirkung der Oxydationsmittel auf organische Substanzen im allgemeinen keineswegs momentan ist, sowie auf Grund der angeführten Versuche über die grosse Reduktionsfähigkeit der gebildeten Chromsäure, dies Verfahren zum mindesten in vielen Fällen als wenig aussichtsvoll erscheinen. Liest man allerdings die Patentschrift, so sollte man glauben, dass das Problem auf einfache Weise gelöst sei, denn es wird da z. B. von einer vorzüglichen Ausbeute an Phtalsäure, bezw. Anthrachinon gesprochen, die bei der Oxydation von Naphthalin, bezw. Anthracen erhalten wäre. Nach unseren Versuchen erscheint eine praktische Verwertung des Verfahrens gerade für diese Stoffe nicht empfehlenswert; die Entstehung von Phtalsäure haben wir nicht einmal qualitativ mit Sicherheit nachweisen können.

Ein gewisses theoretisches Interesse bietet noch ein dritter Weg. Bleisuperoxyd oxydiert Chromoxyd zu Chromat, und eine geladene Akkumulatorenanode in schwefelsaure Chromlauge gestellt, entladet sich freiwillig, indem sie Lauge oxydiert. Man kann nun die entladene Platte in Akkumulatorenschwefelsäure bringen und aufladen, indem man eine Bleiplatte als Kathode benutzt u. s. f. Dadurch, dass man die Platte abwechselnd in der Chromlauge sich entladen lässt und in Schwefelsäure wieder aufladet, wird also die Einschaltung eines Diaphragmas unnötig gemacht und die Oxydation mit geringer Spannung bewirkt. Leider ist die Methode nicht praktisch verwertbar, da die Platten bald versagen.

Andere Wege, die ebenfalls nicht zum Ziele geführt haben, übergehe ich.



Aus den soeben gemachten Ausführungen ergiebt sich also das Resultat, dass nach meiner Kenntnis wenigstens ein rationelles Verfahren zur elektrolytischen Regeneration von Chromsäure ohne Diaphragmen zur Zeit nicht vorhanden ist, wir also auf diese angewiesen sind. Da nun nach unseren Erfahrungen die von auswärts bezogenen Diaphragmen entweder nicht säurebeständig waren oder zu grossen Widerstand hatten oder bei geringem Widerstand in den nötigen Grössen nur zu sehr hohen Preisen geliefert wurden, wobei wegen der schwierigen Fabrikation eine Verpflichtung, grössere Mengen in einer bestimmten Zeit herzustellen, gar nicht eingegangen werden konnte, so entschloss ich mich bei dieser Sachlage, die Herstellung brauchbarer Diaphragmen selbst in die Hand zu nehmen, wobei mich Herr Dr. Eckardt aufs eifrigste unterstützte.

Wir begannen mit Versuchen, Diaphragmen sozusagen auf kaltem Wege anzufertigen. Es ist bekannt, dass man durch Vermischen von Asbestpulver, Sand und Wasserglaslösung eine formbare Masse bekommt, aus der man kleine Gefässe herstellen kann, die nach Trocknen an der Luft und Behandlung mit starken Säuren sehr widerstandsfähig sind und zur Aufbewahrung starker Säuren dienen können, ohne irgendwie angegriffen zu werden oder irgendwelche Durchlässigkeit zu zeigen. Durch die Behandlung mit Säure ist aus dem überschüssigen Wasserglas Kieselsäure abgeschieden worden, die die Poren verstopft und einen säurebeständigen Kitt bildet. Diese Masse von Sand, Asbest und Wasserglas erschien als Muttermasse für Diaphragmen nicht ungeeignet. Um Durchlässigkeit zu erzielen, gaben wir z. B. Kochsalzlösung hinzu. Bei einiger Uebung und Anwendung bestimmter Vorsichtsmaassregeln gelingt es, ziemlich grosse Platten in trockenem Zustand und ohne Risse zu erhalten. Diese Platten wurden sodann in eine Säure gestellt, wobei sich Kieselsäure ausschied und als Kitt diente, während das feste Chlornatrium herausgelöst wurde und der Platte eine gewisse Porosität gab. Durch Aenderung der Mengen der einzelnen Bestandteile konnten wir Diaphragmen mit nahezu beliebig geringem elektrischen Widerstand herstellen. Einen bedenklichen Fehler hatten jedoch die Platten, der mit der Grösse schnell zunahm: grosse Zerbrechlichkeit. Etwas verbessern konnten wir den Fehler, indem wir zur Versteifung die Platten von Streifen durchziehen liessen, die aus nicht porösem, festem Material bestanden. Doch auch jetzt war die Zerbrechlichkeit und Sprödigkeit noch derartig, dass einer Einführung in den Grossbetrieb die allergrössten Bedenken entgegenstanden; es wäre eine Unsicherheit in die Fabrikation hineingebracht worden, die unter Umständen geradezu verhängnisvoll hätte werden können. Auch nach mannigfachen Abänderungen führte diese Methode zu keinem günstigen Ergebnis.

Wir gingen infolgedessen zur Benutzung hoher Temperaturen über. Formt man eine Platte z. B. aus Sand, Wasserglas und Schwefel in bestimmtem Verhältnis, und brennt die an der Luft getrocknete Platte bei circa 1000°, so erhält man nach dem Abkühlen eine poröse Masse von nahezu völliger Säurebeständigkeit, die also keine Nachbehandlung mit Säure erfordert; bei der hohen Temperatur haben sich augenscheinlich beständige Silikate gebildet. Durch mehr oder weniger Schwefel kann man die Porosität in bestimmten Grenzen ändern. Ein Uebelstand war, dass schon beim Formen der Platten letztere von zahllosen Luftbläschen durchsetzt waren, die nicht entfernt werden konnten, und dass die gebrannte Platte deswegen förmliche Löcher auf den Oberflächen (und noch mehr an Bruchflächen) zeigte, wodurch die gewöhnliche Durchlässigkeit einen unangenehm hohen Grad erhielt. Durch eine Nachbehandlung liess sich dieser Uebelstand beseitigen: man bringt die Platte in Wasserglaslösung von bestimmter Konzentration, der noch ein anderes in Wasser lösliches Salz beigemischt ist, lässt sie sich vollsaugen, trocknet sie und stellt sie dann in eine Säure. Obwohl sich nun durch diese Kombination mit dem kalten Verfahren thatsächlich die unangenehme Durchlässigkeit ohne in Betracht kommende Erhöhung des elektrischen Widerstandes fortbringen liess, konnten auch diese Platten nicht als brauchbar angesehen werden, denn der Masse mangelte jegliche Plastizität, und die gebrannten Platten waren zwar fest, aber spröde. Sie gaben beim Brennen trotz vorsichtiger Kühlung sehr grossen Bruch und, was das Schlimmste war, die Platten, die heil aus dem

Ofen gekommen waren, zersprangen mitunter von selbst bei ruhigem Stehen, wohl infolge vorhandener innerer Spannungen. Abgesehen von den nicht unerheblichen Kosten, die die Herstellung dieser Diaphragmen verursachte, wäre doch die Betriebsunsicherheit, die wir durchaus vermeiden wollen, in hohem Maasse wieder vorhanden gewesen.

Da in einer chemischen Fabrik ohne zu viel Kosten Platten bei 1000° nur in primitiver Weise gebrannt werden können, so hatten wir uns, um diese Versuche auch sachgemäss ausführen zu können, mit der bekannten Mettlacher Firma Villeroy & Boch in Verbindung gesetzt. Diese Firma, und insbesondere ihr Chemiker, Herr Dr. Alic, brachten diesen Versuchen grosses Interesse entgegen und haben wesentlich zum glücklichen Gelingen beigetragen.

Nachdem nichtplastische Massen sich als ungeeignet erwiesen hatten, gingen wir zu plastischen über, und nach langwierigen Versuchen — Sie müssen bedenken, meine Herren, dass jeder Versuch etwa vier bis sechs Wochen in Anspruch nahm — sind wir zur Zeit zu dieser Masse gekommen, die ich Ihnen vorzeige. Die gebrannte Masse besteht im wesentlichen aus circa 25% Al_2O_3 und 75% SiO_2. Sie ist ausserordentlich säurebeständig; Platten, die über ein Jahr in einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure gestanden hatten, zeigten nicht die geringste Veränderung. Das Schwierigste war, die Vereinigung von geringem elektrischen Widerstand und von guter Verarbeitkeit zu finden. Kleine Platten mit geringem Widerstand waren leicht herzustellen, meistens war es aber sehr schwer, aus derartiger Masse grosse Platten oder Gefässe zu bekommen; der Ausfall beim Brennen bezifferte sich teilweise auf geradezu 100%. Jetzt sind wir soweit, dass uns Villeroy & Boch mit Sicherheit zu jeder Zeit Diaphragmen in der verlangten Grösse über unseren Bedarf hinaus liefern können. In der letzten Zeit wurden in der Herstellung grosser Stücke noch besondere Fortschritte gemacht; ich kann Ihnen hier eine Platte vorzeigen, von der ich wohl behaupten darf, dass sie die grösste bisher dargestellte Diaphragmenplatte aus plastischem Material ist: sie hat die Dimension 72,5 × 97,5 cm, also eine Fläche von über 0,7 qm. Auch einen grösseren Cylinder von circa 75 cm Höhe und 31 cm lichtem Durchmesser, demnach einem Fassungsvermögen von circa 55 Liter, sowie ein Gefäss gleichen Inhalts mit quadratischem Querschnitt kann ich Ihnen vorführen. Bemerkenswert ist, dass die Herstellung der Cylinder verhältnismässig leicht ist, und es ist nicht zweifelhaft, dass auch noch erheblich grössere hergestellt werden können. Die Dicke der Platten, bezw. Gefässwandungen, schwankt je nach der Grösse etwa zwischen 4 und 7 mm.

Um Ihnen einen Begriff von dem elektrischen Widerstand der Masse zu geben, diene folgende Angabe: Wenn wir zwei Elektroden mit einem eingeschalteten Diaphragma von circa 5 mm Dicke, alle drei von gleicher Grösse, in zehnprozentige Schwefelsäure von circa 20°, also in keinen besonders guten Leiter tauchen und einen Strom von 0,02 Amp. pro Quadratcentimeter oder 200 Amp. pro Quadratmeter hindurchschicken, so wird durch das Diaphragma ein Spannungsverlust von circa 0,15 Volt verursacht. Bei unserer Chromsäureanlage beträgt der unter den dort vorhandenen Verhältnissen durch das Diaphragma bewirkte Spannungsverlust etwa 0,20 Volt; es sind dies Grössen, die nicht mehr ins Gewicht fallen.

Wie ich schon erwähnte, scheint die Säurebeständigkeit und Haltbarkeit der Masse nahezu unbegrenzt zu sein, was für die Praxis natürlich von grosser Wichtigkeit ist. Jedoch genügt dieser Umstand allein noch nicht, um die Brauchbarkeit der Platten zu erweisen, eine zweite Frage musste noch beantwortet werden: Wie lange bleibt die Durchlässigkeit und damit der elektrische Widerstand der Masse im Grossbetriebe unverändert? Hierüber lagen mir keine Erfahrungen vor, und ich hatte zuerst die Befürchtung, dass durch die in der Lauge stets enthaltenen Unreinigkeiten in nicht zu langer Zeit eine Verstopfung des Diaphragmas herbeigeführt werden könnte. Bisher habe ich jedoch trotz langer Beobachtungszeit überhaupt noch keine Zunahme des elektrischen Widerstandes bemerken können. Eine Platte aus einer Masse, die allerdings eine etwas andere Zusammensetzung hatte, als die, welche wir jetzt gebrauchen, habe ich untersucht, nachdem sie sogar zwei Jahre dauernd im Betriebe gewesen war, und nicht die geringste Aenderung



gefunden. Man darf hiernach die begründete Hoffnung hegen, dass diese Diaphragmen in saurer und speziell schwefelsaurer Lösung nahezu unverwüstlich sind; in alkalischen Flüssigkeiten sind sie hingegen nicht haltbar. Ich will noch darauf hinweisen, dass die Diaphragmen sehr feinporig sind; ob sich andere, insbesondere grobporige, ebenso verhalten, müsste der Versuch entscheiden.

Schliesslich sei bemerkt, dass die Firma Villeroy & Boch Platten und Cylinder aus diesem Material in jeder gewünschten Form und Grösse herzustellen und in den Handel zu bringen beabsichtigt.

Herr Dr. Pip: Zum Vortrage des Herrn Professor Le Blanc möchte ich nur kurz erwähnen, dass das von ihm geschilderte Verfahren seit Jahren von der Firma Merck ausgeführt wird; die bezüglichen Versuche gehen bis ins Jahr 1894 zurück, wie mir der Herr, welcher vor mir über diese Sache gearbeitet hat, mitteilte.

Herr Dr. Elbs: Herr Prof. Dr. Le Blanc könnte sich ein grosses Verdienst um die Arbeiten in den Laboratorien erwerben, wenn er seinen Einfluss dahin geltend machen würde, dass man die verschiedenen Formen dieser Diaphragmen im Handel erhielte und ebenso auch die für alkalische Lösungen geeigneten Cementdiaphragmen; man weiss ja, wie sie gemacht werden, kann sie aber nicht gut selbst machen.

Herr Prof. Dr. Le Blanc: Wir werden diese Anregung im Auge behalten. Cementdiaphragmen lassen sich ja sehr gut herstellen.

Herr Prof. Dr. Constam-Zürich: Liegen vergleichende Versuche vor über das Verhältnis des Widerstandes dieser Masse zur Pukalschen Masse?

Herr Prof. Dr. Le Blanc: Die Pukalsche Masse hat eine Kleinigkeit weniger, was aber keine Rolle spielt.

Herr Prof. Dr. Constam: Dann liegt wohl der Vorteil im billigeren Preis?

Herr Prof. Dr. Le Blanc: Ja.

Herr Prof. Nernst: Ich möchte bemerken, dass die Vermutung, dass am Blei-Superoxyd Ueberspannung vorhanden ist, durch den Versuch bestätigt wird, auf den zuerst Herr Ostwald hingewiesen hat, nämlich dass, wenn man Platindraht in gute Berührung mit der Bleisuperoxyd-Elektrode bringt, in konzentrierter Säure am Platin sich Sauerstoff entwickelt.

Präsident: Ich erteile nun Herrn Dr. Schmidt-Zürich das Wort zu seinem Vortrage:

Herr Dr. O. Schmidt-Zürich:

ÜBER ELEKTRISCHE WASSERZERSETZUNG IM GROSSEN.

Meine Herren! Die erste elektrochemische Erscheinung, welche von Ritter in Jena genau vor hundert Jahren entdeckt wurde, die Zersetzung des Wassers, hat bis jetzt noch keine besonders grosse Anwendung in der Praxis gefunden.

An Interesse für diesen Prozess hat es eigentlich nie gefehlt, wiederholt sind die vielseitigen Anwendungen, welche die Produkte der Wasserzersetzung in der Praxis finden, hervorgehoben worden, und hat es auch nicht an Erfindern gemangelt, welche Apparate für die elektrische Wasserzersetzung in grossem Maassstabe hergestellt haben.

Wenn erst in allerjüngster Zeit das Verfahren einiges Interesse auf sich gezogen hat, so ist dieses dem Umstande zu verdanken, dass es erst nach den grossen Fortschritten, welche in der billigen Herstellung des elektrischen Stromes gemacht worden sind, zu einer wirtschaftlichen Ausbeute gelangen konnte.

In nicht geringem Grade hat die Entwicklung der Kohlensäure-Industrie, welcher wesentliche Verbesserungen in der Kompression, Aufbewahrung und Versendung von Gasen zu verdanken sind, zu diesem Aufschwung beigetragen.

Ich will Ihnen kurz einen Ueberblick des Verfahrens geben, und dann auf einige Nutzanwendungen desselben zu sprechen kommen, welche ihm eine gewisse Bedeutung für die Zukunft in Aussicht stellen.



Die Zersetzung des Wassers geschieht allgemein in eisernen Gefässen mit eisernen Elektroden unter Anwendung alkalischer Elektrolyte.

Das Eisen geht an der Anode bekanntlich in den passiven Zustand über, welcher verhindert, dass dasselbe durch den nascierenden Sauerstoff angegriffen wird.

Bei zu hoher Stromdichte und zu grosser Konzentration des Elektrolyten findet jedoch eine teilweise Ueberführung des Eisens in Eisenhydroxyd statt.

Ich kann davon Abstand nehmen, diejenigen Apparate zu beschreiben, welche bekannt geworden sind. Den Konstrukteuren bereitete meistens die vollständige Trennung der Gase Schwierigkeiten.

Man versuchte röhrenförmige, konzentrische und perforierte Elektroden und schlug vor, die Gase nach innen durch die Löcher derselben abzusaugen, auch Tücher als Scheidewände, deren aus der Flüssigkeit herausragender Teil durch fortgesetzte Berieselung gasundurchlässig gehalten werden sollte, sind vorgeschlagen.

Ein Apparat von Garuti, welcher in einer Sauerstofffabrik in Luzern benutzt wird, hat metallene, auf ihrem unteren Teil perforierte Scheidewände, wodurch der Strom zu einem Umwege gezwungen wird.

Alle diese Apparate haben den Uebelstand, dass sie relativ viel Platz benötigen, es ist sehr selten mehr als eine Zersetzungszelle in einem Kasten vorhanden, und bei der notwendigen Hintereinanderschaltung einer grösseren Anzahl Zellen sind die vielen Isolationen, Drahtverbindungen und Gasableitungsrohre recht unbequem.

Ich führe Ihnen hier im Bilde (Fig. 110) einen Apparat vor, welcher diese Uebelstände vermeidet, und auch in natura eine Elektrode eines kleineren Modelles.

Dieser Apparat hat grosse Aehnlichkeit mit einer Filterpresse, die einzelnen, doppelpoligen Elektroden sind hintereinander geschaltet, und dienen am Rande gummierte Asbesttücher sowohl als Isolationen und Dichtungen, als auch als Trennungsmittel für die Gase.

Da dieser Apparat stets ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist, welche durch die Gasentwicklung in Cirkulation gesetzt wird, so ist eine Ansammlung von Gasen in den Kammern und die Gefahr einer Mischung ausgeschlossen.

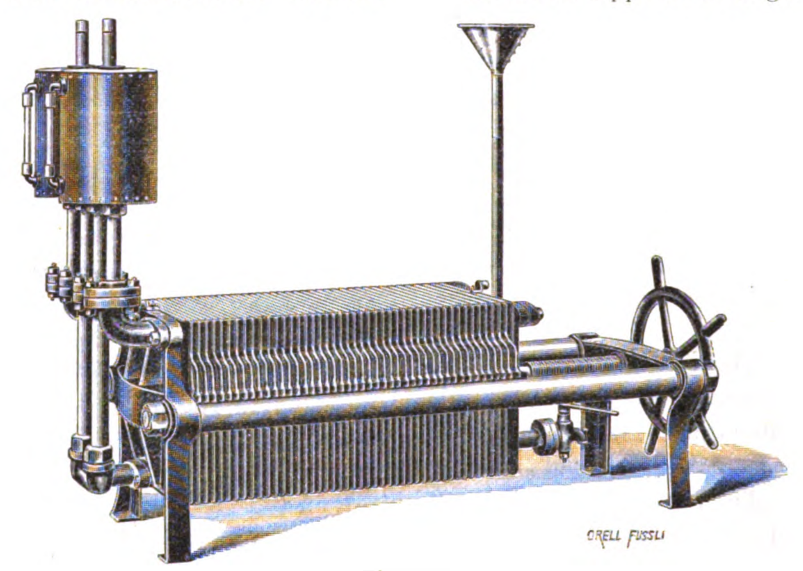


Fig. 110.

Es ist wohl kaum nötig, hinzuzufügen, dass die Vorderseiten der Elektroden mit einem Kanal, die Rückseiten mit einem anderen kommunizieren, welche die Gase ableiten, ein unterer, gemeinsamer Kanal führt die Flüssigkeit zu.

Diese Anordnung eignet sich auch besonders für kleine Betriebe und wird von verschiedenen Akkumulatorenfabriken zur Herstellung der Lötgase mit Vorteil benutzt.

Die elektrische Wasserzersetzung ist nicht von einer hohen Ausbeute begleitet.

Die Spannung an den Elektroden ist etwa 2,5 Volt gegenüber 1,44 Volt, welche sich nach der Thomsonschen Regel theoretisch ergeben.

Die Ampèrestunden-Ausbeute ist fast 100%, und man erhält in der Praxis für die aufgewendete Kilowattstunde 168 Liter Wasserstoff und 84 Liter Sauerstoff, was etwa 54% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Was die Reinheit der Gase anbelangt, so enthält der Wasserstoff etwa 1% Sauerstoff und der Sauerstoff etwa 2% Wasserstoff, Verunreinigungen, welche für die meisten Fälle ihrer Anwendung unschädlich sind.

Sollen die Gase nicht sofort verwendet werden, so leitet man sie in Gasometer, um sie von hier aus durch Kompressoren in Stahlflaschen auf einen Druck von 120 bis 150, vereinzelt sogar auf 200 Atmosphären zu komprimieren und auf diese Weise versandtfähig zu machen.

Die Kompressoren sind mehrstufig und wegen der bei der Verdichtung der Gase auftretenden Wärme-Entwicklung gekühlt. Interessant ist, dass die Schmierung der Cylinder beim Sauerstoff nicht mit brennbaren Substanzen erfolgen darf, da diese sich entzünden, man schmiert einfach mit Wasser.

Der zur Kompression der Gase auf 150 Atmosphären nötige Kraftaufwand beträgt etwa 5% von dem zur Erzeugung derselben erforderlichen.

Die Stahlflaschen, in welchen der Versand der Gase erfolgt, sind aus bestem Stahl gefertigt. Der Wasserinhalt derselben schwankt von 10 bis 250 Liter.

Das Gewicht, und hierauf kommt es wegen des Transportes besonders an, beträgt durchschnittlich 10 kg auf 1 cbm Gas.

Von der sehr vielseitigen Verwendung der Gase erwähnte ich bereits diejenige zu Lötzwecken, namentlich für Bleiarbeiten. In einzelnen Akkumulatorenfabriken hat man bereits die Sauerstoff- und Wasserstofflötung ausschliesslich eingeführt, was einmal wegen der grösseren Schnelligkeit des Verfahrens von Vorteil und dann auch vom gesundheitstechnischen Standpunkt aus sehr zu begrüssen ist.

Auch für andere Löt- und Schweissarbeiten werden Sauerstoff und Wasserstoff benutzt.

Ich übergehe die kleineren Anwendungen in der Medizin, Laboratorien und dergleichen, möchte aber nicht unerwähnt lassen, dass grosse Mengen elektrisch hergestellten Wasserstoffes zur Füllung von Luftfahrzeugen benutzt werden. Fast sämtliche Militär-Luftschiffer-Abteilungen bedienen sich dieses Gases.

In neuester Zeit scheint sich aber eine aussichtsreiche Verwendung des Wasserstoffes zu Beleuchtungszwecken zu eröffnen, und tritt der Wasserstoff hier in erster Linie als Konkurrent des Acetylens auf.

Ein Vergleich ergiebt sich aus folgender Betrachtung: Mit einer Kilowattstunde elektrischer Arbeit erzeugt man durchschnittlich 160 g Calciumcarbid, welche 48 Litern Acetylen entsprechen.

In gebräuchlichen Brennern von etwa 30 NK entsprechen diese einem Lichteffekt von 51 Stundenkerzen. Mit der gleichen Kraft erhält man aber 168 Liter Wasserstoff, welche, unter Einrechnung der für Kompressionsarbeit aufgewendeten Kraft, in Brennern gleicher Grösse 80 Stundenkerzen ergeben[1]).

Das mit einer Kilowattstunde erzeugte Carbid kostet nun ausser dem Preise der Kraft nach vielfach bekannt gewordenen Mitteilungen noch 50% des Kraftpreises an Koks, Kalk, Elektroden und Unterhaltung der Oefen, Unkosten, welche bei der Wasserstoff-Erzeugung in Fortfall kommen, da das Rohmaterial nichts kostet und die Unterhaltung der Zersetzungsapparate sehr gering anzuschlagen ist.

Bei einem Kraftpreis von 1 Centime pro Kilowattstunde und 100% Generalunkosten kostet demnach die NK Acetylenlicht 0,059 Centimes und die NK Wasserstofflicht 0,025 Centimes pro Stunde.

Für das Wasserstofflicht spricht ferner, dass es gesundheitlich das beste Gaslicht ist, da es keine Kohlensäure erzeugt und weniger Sauerstoff verbraucht, als andere Gase. Ferner die grosse Einfachheit gegenüber den unangenehmen Acetylen-Entwicklern mit ihrer Explosionsgefahr.

Dagegen spricht das grosse Gewicht der Gasflaschen und der entsprechend teure Transport. Die zu transportierende NK-Stunde wiegt als komprimierter Wasserstoff etwa sieben- bis neunmal soviel wie Calciumcarbid.

---

1) Hierbei ist ein Verbrauch von zwei Liter H pro Stundenkerze zu Grunde gelegt, welcher in neueren Brennern jedoch ganz wesentlich unterschritten wird.



Man kann demnach die Entfernung berechnen, über welche hinaus eine Konkurrenz mit dem Carbid nicht möglich ist, diese Grenze dürfte etwa bei 600 bis 700 Kilometer zu suchen sein und in Gebiete dringen, wo eine noch mehr zu fürchtende Konkurrenz mit komprimiertem Kohlen- oder Wassergas schnellstens entstehen würde.

Betrachtet man das Wasserstoffgas als Lichtquelle im Vergleich mit anderen gebräuchlichen Gasarten bezüglich seiner Wärmemenge und Leistung, so ergiebt sich, wie die Tabelle I zeigt, eine Ueberlegenheit des Wasserstoffes.

Tabelle I.
Vergleich von Gasarten als Lichtquellen.

Gasart	Liter	Liter Verbrennungs-Luft	Liter Gemisch	Kleine Kalorien	Kalorien / Volumen als Maass für die Temperatur der Flamme	Kalorien per Stundenkerze	
Acetylen	1	12,5	13,5	13,000	1030	12,6	Schnittbrenner
Leuchtgas	1	6,5	7,5	5,500	730	13,7	Auerbrenner
Wassergas	1	3,75	4,75	2,520	530	15,5	
Wasserstoff	1	2,5	3,5	3,070	875	6,15	
"	1	0,5 Sauerstoff	1,5	3,070	2040	3,07	

Das Acetylen lässt sich, soviel mir bekannt ist, nicht in Auerbrennern benutzen, sonst würde es wohl einen besseren Effekt geben.

Betrachtet man schliesslich den Wasserstoff als Energie-Uebertragungsmittel, so ergiebt sich ein Vergleich mit anderen chemischen Körpern durch die Tabelle II, welche Herr Professor Borchers das letzte Jahr in Göttingen bekannt gab.

Den Wert des Wasserstoffes habe ich in derselben auf möglichst gleicher Grundlage mit dem der übrigen Stoffe in Ansatz gebracht.

Tabelle II.

·	Es kostet 1 kg Mark	1 kg erzeugt: bei Bildung von	1 kg erzeugt: Kalorien	1 kg erzeugt: PS Stunden	Es kosten: 1000 Kalorien Mk.	Es kosten: 1 PS Stunde Pfg.
Al	2,10	Al_2O_3	6474	9,88	0,33	21,25
Mg	20,—	MgO	6000	9,46	3,33	211,42
P	4.—	P_2O_5	6000	9,46	0,67	42 28
H	1,60	H_2O	34200	53,86	0 0468	3,02
Zn	— 56	ZnO	1307	2,06	0,43	27,10
C_2H_2	—,30	$2CO_2 + H_2O$	5000	7,88	0,06	3 81
SiC	1,—	$SiO_2 + CO_2$	7000	11,08	0,14	9,02
Na	4,50	Na_2O	2177	3.42	2,07	131,76

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Benutzung des Wasserstoffes in einzelnen chemischen und metallurgischen Prozessen vorgeschlagen ist und begründete Aussicht besteht, dass dieselbe sich auch in grösserem Maasse einbürgern wird.

Zieht man bei diesen Verwertungen des Wasserstoffes in Betracht, dass man als Nebenprodukt Sauerstoff erhält, dessen anderweitige Verwertung unter Umständen gleichzeitig erfolgen kann, so dürfte der elektrischen Wasserzersetzung auch wirtschaftlich eine Zukunft in der elektrochemischen Industrie gesichert sein.

Im Anschluss an den Vortrag führte Herr Dr. Schmidt Auerbrenner vor, welche mit Wasserstoff gespeist wurden.

Diese Brenner sind noch unvollkommen in der Konstruktion, da sie mit sehr niedrigem Gasdruck arbeiten, und weisen einen hohen Gasverbrauch auf.

Der Vortragende erwähnte einen neuen Brenner, in welchem das Gas unter ungefähr $^1/_2$ Atmosphäre Druck ausströmt, und welcher nach den Messungen nur 25 Liter Wasserstoff für 100 NK Leuchtkraft pro Stunde verbrauchen soll.

Bestätigt sich diese Angabe, so kann man mittels des Umweges über die Wasserzersetzung mit der gleichen elektrischen Kraft ebenso viel Licht erhalten, als in den besten, zur Zeit bekannten Glühlampen nach Professor Nernst.

Eine Kilowattstunde giebt mit Nernstlampen, à 1,5 Watt pro Kerze, 666 Stundenkerzen und im Wasserzersetzer 168 Liter Wasserstoff, entsprechend 672 Stundenkerzen.

In der Beleuchtungspraxis wird die Beschreitung dieses Umweges wohl ausgeschlossen sein, dagegen eröffnen sich Perspektiven für diejenigen elektrochemischen Werke, bei denen grosse Mengen von Wasserstoff unbenutzt verloren gehen.

Herr Dr. Goldschmidt-Essen: Ich glaube, Herr Dr. Schmidt wird wohl zugeben, dass der nicht elektrolytisch dargestellte Wasserstoff, wie er im Wassergas hergestellt wird, doch erheblich billiger ist. Es sind auch bereits grosse Wassergas-Beleuchtungsanlagen vorhanden, z. B. in Komotau in Böhmen, wo man das Gasgemisch auf sogen. Magnesiakämme wirken lässt und so einen sehr schönen Lichteffekt erzielt. Die

Kalkulationen sind mir nicht gegenwärtig; allein, so viel ich weiss, ist die Anlage eine ausserordentlich billige. Der Grund, weshalb diese billigen Beleuchtungsanlagen nicht verbreiteter sind, liegt wohl zum Teil darin, dass nicht genügend Reklame dafür gemacht wird und man vor grossen Wassergasanlagen noch eine gewisse Scheu hat.

Herr Prof. Nernst: Die Vergleiche des Herrn Dr. Schmidt sind ja ausserordentlich interessant, aber ich glaube, man muss da doch gewisse Einschränkungen machen, z. B. in Bezug auf die ganze Photometrie. Wenn man das elektrische Licht mit dem Auerbrenner vergleicht, so ist nicht zu vergessen, dass man die elektrische Lampe auf den Kopf stellen kann, was bei Auerbrennern nicht der Fall ist.

Was die Zahl der zu erhaltenden Normalkerzen anbelangt, so bezweifle ich gar nicht, dass solche Erfolge möglich sind. Es fragt sich nur, wie lange lässt sich der Auerstrumpf diese hohe Inanspruchnahme gefallen? Ich glaube, in wenigen Stunden würde die Leuchtkraft ausserordentlich abnehmen.

Herr Dr. Schmidt: Ich möchte Herrn Prof. Nernst vorerst auf seine erste Bemerkung erwidern, dass diese Brenner mit ziemlich hohem Gasdrucke arbeiten, und bei diesem ist es möglich, die Flamme auch nach unten brennen zu lassen. Was die Haltbarkeit der Strümpfe anbelangt, so liegen darüber noch keine Erfahrungen vor. Es ist anzunehmen, dass die Glühstrümpfe stärker in Anspruch genommen werden als die Auerstrümpfe. Dagegen ist aber ebenso sicher anzunehmen, dass die Glühstrümpfe deswegen eine längere Haltbarkeit besitzen werden, weil beim Wasserstoff die Verunreinigungen des Leuchtgases nicht vorhanden sind. Der elektrolytische Wasserstoff enthält weder Schwefel, noch Staub, noch Eisen, welch letzteres der schädlichste Bestandteil ist, der die Strümpfe nach kurzer Zeit unbrauchbar macht. Es ist vielleicht möglich, dass diese beiden Einflüsse sich kompensieren werden; ich glaube aber selbst nicht, dass die Strümpfe länger halten als die Auerstrümpfe, im Gegenteil.

Herr Prof. Dr. Haber: Ich mache darauf aufmerksam, dass vom gastechnischen Standpunkte aus die Richtung jetzt entschieden dahin geht, Mischgas herzustellen, d. h. dem gewöhnlichen Leuchtgas Wassergas beizumengen, weil das Interesse derjenigen, welche offenes Gas brennen, gegenüber denjenigen, welche Auerbrenner verwenden, zurücktritt. Die Zufügung von Wassergas zum Leuchtgas verträgt sich mit den Strümpfen sehr gut. Ich glaube nicht, dass der Wasserstoff, soweit es sich um grosse Beleuchlungsanlagen handelt, mit Leuchtgas und Mischgas irgend in Konkurrenz treten wird. Wenn es sich um sogenannte „Kleinbeleuchtung“ handelt, so kommen allerdings so viele Möglichkeiten in Betracht, dass ich hier eine Verwendung des Wasserstoffes nicht ausschliessen möchte.

Herr Prof. Dr. Foerster: Ich möchte noch einen Vorteil des elektrolytischen Wasserstoffes gegenüber dem Wassergas hervorheben, der darin besteht, dass letzteres ausserordentlich giftig ist. Gerade für kleine Anlagen könnte der elektrolytische Wasserstoff ganz gut mit Wassergas konkurrieren, wenn nur erst die Ventilfrage gelöst wäre.

Herr Heraeus: Ich kann in Bezug auf die Darstellung von elektrolytischem H oder O insofern aus Erfahrung sprechen, weil wir in unserem Betrieb seit vier Jahren eine solche Anlage besitzen. Dieselbe wurde seiner Zeit von der Firma Schuckert gebaut, die sich verpflichtete, einen Sauerstoff zu liefern, der absolut explosionssicher sei. Wir hatten auch bei Siemens & Halske angefragt, und wenn ich nicht irre, wollte diese Firma bis auf 95 % Sauerstoff garantieren. Wir haben eine Umfrage an mehrere Herren gerichtet: Wann, resp. bei welchem Wasserstoffgehalt fängt der Sauerstoff an, explosionsgefährlich zu werden? Die bezüglichen Angaben schwankten zwischen 90 und 95 %. Es handelte sich also in erster Linie darum, den Sauerstoff möglichst wasserstofffrei zu bekommen. Diese Bedingung wird in unserer Anlage gut erfüllt, indem wir $98\frac{1}{2}$ % Sauerstoff erhalten. Die Verunreinigung besteht zum Teil noch aus Stickstoff. Die Kosten wurden dadurch etwas erhöht, dass wir einen nicht unbedeutenden Verschleiss an den Anoden hatten, den wir auf die Verunreinigung der als



Elektrolyt dienenden Natronlauge, besonders auf Schwefelsäure und Chlor, zurückführten, welche Verunreinigungen sich mit der Zeit natürlich anreichern müssen. Wir haben uns deshalb entschlossen, Kalilauge anzuwenden, weil diese reiner zu erhalten ist. Merkwürdigerweise ist der Eisenverbrauch aber nicht zurückgegangen, was wohl auf die von Herrn Prof. Haber gestern vorgetragene Bildung von Eisensäure zurückzuführen ist. Die Elektroden werden innerhalb eines Jahres aufgefressen, und ich glaube, dass dies bei Berechnung der rationellen elektrolytischen Darstellung von H und O doch in Betracht kommt. Nicht das Material, aber doch die Montage solcher Apparate dürfte sehr erheblich in Betracht fallen, wenn die Anoden nicht, wie bei unserer Anlage, aus einfachen Eisenblechen bestehen.

Herr Dr. Schmidt: Gestützt auf meine Erfahrungen in der Praxis möchte ich bemerken, dass das Angegriffenwerden der Elektroden sehr wesentlich kleiner ist, als Herr Heraeus annimmt. Wir haben Apparate $2^1/_2$ Jahre im Betriebe, und es ist von einer Auswechslung der Elektroden noch nicht die Rede; sie haben in der Dicke nur um etwa 1 mm abgenommen. Ich bemerke, dass ich diese Apparate mit Kaliumkarbonat fülle, das möglichst rein zu wählen ist; denn ein Gehalt von Chlor oder Schwefelsäure würde natürlich zu einer raschen Zerstörung führen. Die Apparate brauchen nicht häufig auseinander genommen zu werden; wir reinigen sie nur etwa alle acht Wochen. Allerdings sind sie Tag und Nacht im Betrieb, was wesentlich zu ihrer Haltbarkeit beiträgt.

Präsident: Ich möchte nun Herrn Dr. Löb bitten, das Wort zu ergreifen zu seinem Vortrage.

Herr Privatdozent Dr. Walther Löb-Bonn:

ÜBER ELEKTROLYTISCHE REDUKTIONSPROZESSE.

Im folgenden gebe ich eine kurze Uebersicht über Versuchsergebnisse, welche bald in ausführlicherer Form erscheinen werden[1]). Die Aufgabe, die ich mir gesetzt hatte, war auf die Erforschung der Verhältnisse gerichtet, unter welchen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung direkt Benzidin gewonnen werden kann. Dass es aus Nitrobenzol in schwefelsaurer Lösung entsteht, war von Häussermann, für salzsaure, ameisensaure und essigsaure Lösung von mir nachgewiesen worden. Bei allen diesen Vorgängen ist es aber unvermeidlich, als gewichtige Nebenprodukte die Umlagerungs- und Reduktionsstoffe des intermediär entstehenden Phenylhydroxylamins zu erhalten. Das wird klar, wenn man den Reaktionsmechanismus betrachtet. Benzidin entsteht durch Umlagerung des Hydrazobenzols, letzteres ist das Reduktionsprodukt von Azoxybenzol oder Azobenzol.

Das erstere entsteht, nach Untersuchungen von Bamberger und Haber, in saurer Lösung aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol; jedoch ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion eine so geringe, dass sich der umlagernde Einfluss der Säure auf das Phenylhydroxylamin geltend macht, bevor die Reaktion eingetreten ist. Dadurch erhält man Amidophenole, bezw. Amidophenoläther, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet. Es überwiegt also die Reaktion:

$$C_6H_5NHOH = C_6H_4NH_2OH$$

vor der erwünschten:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N \overset{O}{\frown} NC_6H_5 + H_2O.$$

Ferner geht die Reduktion des Phenylhydroxylamins zu Anilin auch mit einer gewissen Geschwindigkeit vor sich, so dass die Azoxybenzolbildung, die den Ausgangspunkt des Hydrazobenzols darstellt, in saurer Lösung nicht allein vorherrschend werden kann.

Noch ungünstiger stellen sich die Verhältnisse für das Azobenzol, welches gleichfalls bei weiterer Reduktion Hydrazobenzol, also in saurer Lösung Benzidin, liefert. Die beiden in Frage kommenden Reaktionen, welche zum Azobenzol führen:

1. $2C_6H_5NHOH = C_6H_5N = NC_6H_5 + 2H_2O,$
2. $C_6H_5NO + C_6H_5NH - HNC_6H_5 = C_6H_5N \overset{O}{\frown} NC_6H_5 + C_6H_5N = NC_6H_5 + H_2O$

1) Die Arbeiten erscheinen in dieser Zeitschrift und in der Zeitschrift für phys. Chemie.

verlaufen in saurer Lösung äusserst träge; ausserdem macht die zweite Gleichung die vorhergehende Azoxybenzolbildung als Ausgangspunkt der Hydrazobenzolbildung notwendig, so dass auch hier das Phenylhydroxylamin genügend Zeit hat, der Umlagerung, der weiteren Reduktion oder anderen Reaktionen anheimzufallen. Ich beschloss daher, die notwendigen Ausgangsprodukte für das Benzidin zunächst für sich darzustellen, diese in saurer Lösung zu reduzieren, um später die beiden Prozesse, wenn möglich, zu einem zu verbinden. Das ist in folgender Weise gelungen.

Azobenzol entsteht bekanntlich in alkalisch-alkoholischer Lösung oder in alkoholischer Alkalisalzlösung nahezu quantitativ. Der Moment der völligen Reduktion zu Azobenzol lässt sich berechnen. Säuert man nun den Elektrolyten entsprechend an, so fallen natürlich alle Umlagerungsprodukte des Phenylhydroxylamins fort. Es können nur die Reduktionsprodukte des Azobenzols entstehen. Das ist Hydrazobenzol und ganz geringe Mengen Anilin. Das Hydrazobenzol lagert sich zum Benzidin um, so dass man bei Anwendung von Schwefelsäure das unlösliche Benzidinsulfat sofort rein erhält.

Um zu einem günstigen Ergebnisse zu kommen, ist eine bestimmte Konzentration der Schwefelsäure Voraussetzung. Denn da das Azobenzol in saurer Lösung bei der Reduktion Anilin zu bilden vermag, so muss das Verhältnis der durch die Säurekonzentration bestimmten Umlagerungsgeschwindigkeit zu der Reduktionsgeschwindigkeit so geregelt werden, dass das intermediär entstehende Hydrazobenzol schneller umgelagert wird, als die Reduktion weiterschreitet. Ferner ist der Depolarisationswert des Azobenzols verhältnismässig klein und abhängig von der Säurekonzentration. Drittens kann schliesslich das Hydrazobenzol nach zwei Richtungen umgelagert werden, indem einmal Benzidin:

$$\begin{array}{l} CH_4\,NH_2\,p \\ | \\ CH_4\,NH_2\,p, \end{array}$$

dann daneben stets Diphenylin:

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4 - NH_2 \quad o \\ | \\ C_6\,H_4 - NH_2 - p. \end{array}$$

entsteht. Bei der Eigentümlichkeit der elektrischen Reduktion, bei welcher das Hydrazobenzol nach und nach, gleichsam in statu nascendi umgelagert wird, während bei der chemischen Umlagerung die Gesamtmenge des Hydrazobenzols auf einmal der Wirkung der Säure anheimfällt, war die Aussicht vorhanden, durch Wahl richtiger Bedingungen die Diphenylinbildung von der Benzidinbildung zu trennen. Wenn dies auch nicht vollkommen erreicht ist, so glückte es doch, die Diphenylinbildung ganz erheblich in den Hintergrund zu drängen, und zwar bedeutend mehr, als dies auf rein chemischem Wege möglich ist. Durch eine grosse Reihe von Versuchen ergab sich das Verhältnis von 8 Teilen Azobenzol auf 150 Teile Alkohol und 20 Teile konzentrierte Schwefelsäure als das beste. Man erhielt so etwa 80% der Theorie reines Benzidin, 2 bis 3% Diphenylin und etwas weniger Anilin, welches auch bei der chemischen Umlagerung stets entsteht.

Bevor ich die elektrischen Verhältnisse auseinandersetze, möchte ich auf das zweite Ausgangsprodukt der Benzidindarstellung in saurer Lösung noch kurz eingehen. Eine Methode, Azoxybenzol ohne Nebenprodukte elektrolytisch darzustellen, war nicht bekannt. Das Azoxybenzol entsteht aus Nitrobenzol und Phenylhydroxylamin. Arbeitet man in alkoholisch-alkalischer Lösung, so geht stets ein Teil des Phenylhydroxylamins in Azobenzol über, ferner entsteht Anilin; leicht auch Hydrazobenzol aus dem Azoxybenzol, und aus ersterem mit Nitrobenzol und Nitrosobenzol abermals Azobenzol.

Eine einfache Methode, welche ich im Laufe der Untersuchung auffand, gestattet nun, glatt und mit einer Ausbeute von über 90%, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln Azoxybenzol darzustellen. Der Kunstgriff liegt in der Anwendung wässeriger Lösungen von Alkalien oder Alkalisalzen. In wässeriger Lauge geht das Phenylhydroxylamin nicht in Azobenzol über, sondern der ganze Prozess beschränkt sich auf die Kondensation von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol. Da letzteres in alkalischer Suspension sehr schwach depolarisiert, so findet ein Uebergang desselben zu Hydrazobenzol im allgemeinen nicht statt, vielmehr deutet das Eintreten der Wasserstoffentwicklung darauf hin, dass alles Nitrobenzol in Azoxybenzol übergeführt worden ist. Die Bildung von Azobenzol habe ich niemals beobachtet.

Das so gewonnene Azoxybenzol liefert in entsprechender schwefelsaurer Lösung glatt Benzidin neben geringen Mengen Anilin und Diphenylin. Die Ausbeute an letzterem ist wie bei dem Azobenzol, während die Benzidinausbeute auf 82% der Theorie gesteigert werden konnte.

Um diese Resultate zu erhalten, sind neben diesen chemischen Gesichtspunkten eine Reihe physikalischer Versuchsbedingungen zu berücksichtigen, und zwar ausser den Stromgrössen vor allem das Elektrodenmaterial und die Rührung.

Die Stromgrössen, speziell die Stromdichten, wurden empirisch festgestellt, indem mit ansteigender Stromstärke das Maximum ermittelt wurde, bei welchem noch keine Wasserstoffentwicklung eintrat. Diese Versuche wurden mit Rührung und den verschiedensten Elektrodenmaterialien für die saure Reduktion des Azoxybenzols und des Azobenzols festgestellt. In alkalischer Lösung wird das Nitrobenzol durch eine ganze Reihe von Kathoden glatt reduziert, so dass hier keine Schwierigkeit vorliegt.

Die bei weitem besten Resultate erhielt ich mit Quecksilberelektroden, deren Verhalten ich einer eingehenden Untersuchung unterwarf. Es ergab sich, dass in saurer Lösung das Quecksilber für alle schwer reduzierbaren Substanzen das bei weitem geeignetste ist, ihm folgen Blei und Nickel, Platin u. a. Die Ursache für dieses Verhalten liegt zweifelsohne in der hohen Ueberspannung, welche die Wasserstoffbildung an dem Quecksilber erfordert; dass dem Quecksilber das Blei folgt, hat dieselbe Ursache. Zu einem gleichen Ergebnis ist kürzlich Tafel für die Reduktion des Caffeïns und anderer schwer reduzierbarer Substanzen in saurer Lösung gelangt.

In alkalischer Lösung streiten sich um die Entladung der Natriumionen zwei Vorgänge, einmal die Reduktion, dann die Amalgambildung. Ich habe diese Verhältnisse quantitativ untersucht und gefunden, dass so vorzüglichen Depolarisatoren, wie Nitrobenzol gegenüber, die Quecksilberkathode wie eine unangreifbare reagiert, d. h. es findet keine Spur von Amalgambildung statt, solange noch Nitrobenzol an der Kathode ist.

Jedoch tritt für Azobenzol und Azoxybenzol in alkalischer Flüssigkeit, ohne Gegenwart von Nitrobenzol im allgemeinen eine Teilung in Amalgambildung und Reduktion ein. Die Amalgambildung ist abhängig von der Konzentration der Natronlauge, von der Stromdichte und vor allem von der Rührung. Mit guter Rührung konnte selbst bei 4 bis 5 Ampère Stromdichte pro 100 qcm bei Azobenzol und Azoxybenzol quantitative Stromausbeute erzielt werden. Ebenso konnten gleiche Stromdichten für die saure Reduktion des Azobenzols und des Azoxybenzols angewandt werden.

Besonders eklatant ist die Wirkung des Rührers bei dem in wässeriger Flüssigkeit suspendiertem Nitrobenzol. Bei emsiger Thätigkeit des Rührers konnte bei 5 bis 8 Ampère pro 100 qcm die Amalgambildung vollkommen vermieden werden, es fand völlige Ausnutzung des Stromes statt.

Die Wirkung des Rührers ist zweifellos die, dass bei den gelösten Körpern Verarmungserscheinungen an der Kathode vermieden werden; bei nicht gelösten Substanzen spielt jedenfalls die Geschwindigkeit, mit welcher sich immer wieder die gesättigte Lösung bildet, eine grosse Rolle.

Die Quecksilberelektroden sind für den behandelten Fall der Benzidindarstellung die bei weitem geeignetsten, da die alkalische Reduktion den vorzüglichen Depolarisator Nitrobenzol benutzt, also eine Amalgambildung völlig ausgeschlossen bleibt, während für die saure Reduktion des Azo- und Azoxybenzols bessere Elektroden als Quecksilber mit seiner hohen Ueberspannung für Wasserstoff nicht gedacht werden können.

Die von mir gewählte Versuchsanordnung stimmt mit der von J. Tafel gewählten in einigen Punkten überein, dessen Arbeit erst nach Abschluss dieser Versuche erschienen ist; Tafel hat jedoch auf die Rührung verzichtet, während sie für mich durchaus wesentlich war. Zur Messung der Reduktionswirkung brachte ich die Kathodenlösung entweder in einen mit Gummipfropfen verschlossenen Thoncylinder oder in ein weites Reagenzgefäss, welches unten durch einen Hahn verschlossen war, der vornehmlich das Ablassen des Quecksilbers zur Amalgambestimmung gestattete. Die festen Elektroden waren teils von oben luftdicht eingeführt oder selbst als Rührer verwandt. Da die Rührer



luftdicht abschliessen mussten, so konstruierte ich solche, die nur als Rührer, dann auch solche, die gleichzeitig als Elektrode wirkten. Da mir keine einfachen Rührer mit luftdichtem Abschluss für den Laboratoriumsgebrauch bekannt sind, so lege ich hier die von Dr. Geissler Nachfolger nach meinen Angaben angefertigten Rührer vor[1]). Der Abschluss gegen die Luft wird dadurch erreicht, dass das ruhende Lager im Inneren des Gefässes in Quecksilber taucht. Dasselbe Prinzip ist bei dem Elektrodenrührer innegehalten. Der Anschluss zur Stromquelle wird durch einen Draht besorgt, welcher durch den Rührstab, ein dickwandiges Glasrohr, durchgeführt und mit dem

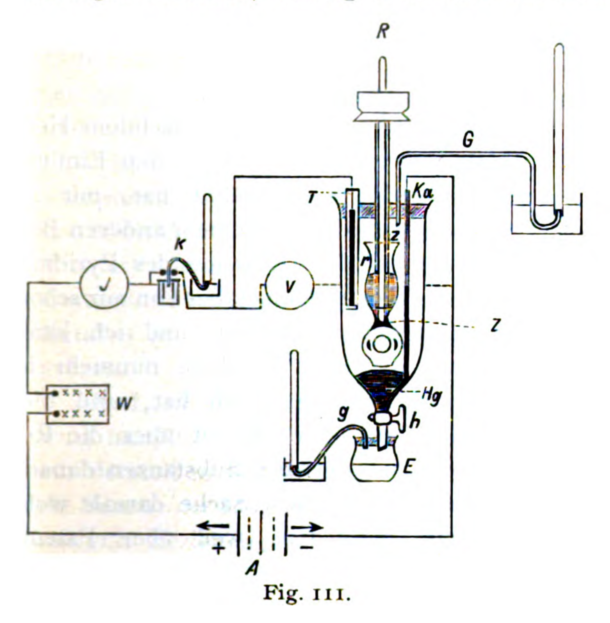


Fig. 111.

Elektrodenmetall unten verbunden ist, während das obere Ende des Drahtes in einem auf dem Rührer befestigten Ansatz mit Quecksilber endet, in das die ruhende Stromführung eintaucht. Die Rührer haben sich in jeder Beziehung vorzüglich bewährt. Die Einrichtung des luftdichten Verschlusses ist natürlich leicht an jeder Art Rührer anzubringen; sowohl die Glas-, wie die Elektrodenrührer kann man mit einigen Vereinfachungen leicht selbst im Laboratorium anfertigen. Die Abbildungen (Fig. 111 und 112) stellen die Versuchsanordnungen dar und sind wohl ohne weiteres verständlich.

Der von der Akkumulatorenbatterie *A* gelieferte Strom durchfliesst den variabeln Widerstand *W*, das Ampèremeter *J*, das Knallgasvoltameter *K* und die Zersetzungszelle *Z*. Ein eingeschliffener Hahn *h* am Ende derselben gestattet Kommunikation und Verschluss mit dem Reaktionsraum. Der Elektrolysator ist durch einen vierfach durchlochten Gummistopfen dicht verschlossen. Durch die mittlere Durchbohrung wird der luftdichte Rührer *R* eingeführt, eine seitliche Durchbohrung nimmt die schmale Thonzelle *T* auf, in die eine Platinanode taucht, die beiden anderen, seitlich angebrachten Oeffnungen dienen der Kathodenzuführung *Ka* und dem Gasabzugsrohr *G* zum Messen des frei entwickelten Wasserstoffes.

Das unter dem Hahn *h* befindliche Röhrenende des Elektrolysators steht durch eine Oeffnung eines zweifach durchbohrten Gummipfropfens mit dem Glaskolben *E* in Verbindung, welcher mit verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung des in der Kathode *Hg* gebildeten Amalgams dient. Der entweichende Wasserstoff wird zur Messung durch *g* in einen Maasscylinder geführt.

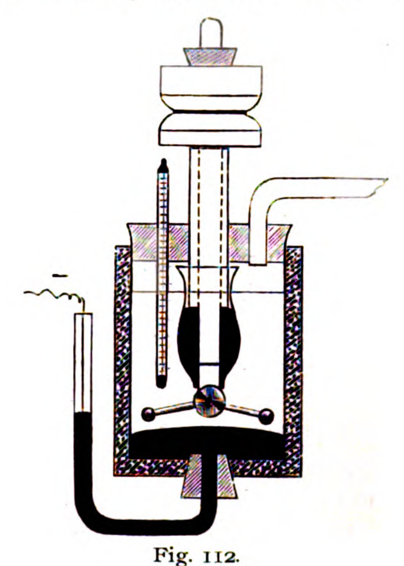


Fig. 112.

Die letzte Einrichtung ist natürlich für feste Metallelektroden überflüssig; diese waren, wenn nicht selbst Rührer, an einen Draht aus gleichem Metall oder Platin angelötet, der Draht in ein Glasrohr, welches durch *Ka* eingeführt wurde, eingeschmolzen und durch Quecksilber mit der Stromzuleitung verbunden.

Statt des Glaselektrolysators kamen, wie erwähnt, auch Thonzellen zur Verwendung, die gleichfalls durch durchlochte Gummipfropfen

1) Die Rührer sind in dieser Zeitschrift beschrieben.

luftdicht verschlossen waren und in ein weiteres Gefäss mit der Anodenlösung tauchten.

Zur einfachen Elektrolyse mit Quecksilberelektroden in Thoncylindern wurde in den Boden des letzteren ein Loch gebohrt, welches einen durchbohrten Gummipfropfen aufnahm. Durch die Durchbohrung wurde ein zweifach rechtwinklig gebogenes Glasrohr, eng an den Thoncylinder anliegend, eingeführt und in der gezeichneten Weise (Fig. 112) die Zuleitung vermittelt.

Herr Prof. Dr. Haber: Es hat mich gefreut, Herrn Kollege Löb auf dem Boden der Anschauungen zu begegnen, welche ich vor zwei Jahren auf unserer fünften Hauptversammlung in Leipzig über den elektrochemischen Reduktionsgang des Nitrobenzols zur Geltung gebracht habe. Ich möchte hier nur auf einen Umstand hinweisen, welcher wiederholt missverstanden worden ist, und auf welchen ich schon im Mai dieses Jahres bei Gelegenheit einer zusammenfassenden Darstellung meiner Arbeiten über die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in der Zeitschrift für angewandte Chemie nachdrücklich aufmerksam gemacht habe. Es betrifft dies die katalytischen Einflüsse an der Elektrode. Ich beschränke mich auf den einfachsten Fall. Nennt man die Stromstärke I, die Konzentration des Depolarisators C_a, die des Reduktion übenden Agens in, bezw. auf der Kathodenoberfläche C_b (Wasserstoff, Natrium, Kalium), so besteht, wenn der Strom ausschliesslich zur Reduktion verwendet wird, die Beziehung

$$-\frac{dC_a}{dt} = I = K \cdot C_a \cdot C_b''.$$

Die Geschwindigkeitskonstante K schliesst etwaige katalytische Einflüsse des Elektrodenmetalls auf die Reduktionsgeschwindigkeit in sich.

Setzt man nun den Wert

$$C_b'' = \frac{I}{K \cdot C_a}$$

in die Nernstsche Formel

$$E = RT \ln \frac{C_b}{C_{b\,(\text{Ionen})}}$$

ein, so kommt für konstante Konzentration der Wasserstoff-, bezw. Alkalimetall-Ionen

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{I}{K \cdot C_a} - \text{konst.}$$

Der katalytische Einfluss des Elektrodenmaterials gehört also, wie man aus der Formel abliest, zu den potentialbestimmenden Grössen, und es ist, soweit wir die Sache übersehen, unberechtigt, einen Gegensatz zwischen diesem katalytischen Einfluss und dem des Potentials zu konstruieren.

Herr Dr. Löb: Ich kann doch nicht allen Ausführungen, die Herr Prof. Haber vor zwei Jahren in Leipzig vorgetragen hat, beistimmen und bemerke, dass ich in dem nächstens erscheinenden Heft der Zeitschrift für physikalische Chemie meiner abweichenden Ansicht Ausdruck gegeben habe.

Herr Dr. Pip: Ich möchte, nachdem Herr Dr. Löb in seinem Vortrage auch den Einfluss des Elektrodenmaterials erwähnt hat, mir zu bemerken erlauben, dass an einem anderen Beispiele, nämlich bei der Reduktion des Pyridins, der Einfluss des Elektrodenmetalles von mir schon 1898 nachgewiesen worden ist, und ich kann die Resultate, die Herr Dr. Löb nunmehr in einem anderen Falle gefunden hat, und diejenigen Tafels in seiner Arbeit über die Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen danach nur bestätigen. Es ist diese Sache damals wohl nicht bekannt geworden, weil über Patentschriften nur kurze Referate erscheinen und meistens nur diese zur allgemeinen Kenntnis gelangen. Ich habe diese Erfahrungen auch bestätigt gefunden bei der Reduktion des Succinimids, welche ich schon vor Tafel ausgeführt habe, und ich möchte mir erlauben, dabei auf eine Erscheinung hinzuweisen, die bis jetzt ziemlich rätselhaft ist, aber vielleicht zur Erklärung des Wesens der elektrolytischen Reduktion beitragen könnte. Ich habe bei der Reduktion von Succinimid sowohl wie von Pyridin bemerkt, dass die Kathoden, wenn man sie aus der stark sauren Flüssigkeit entfernt, intensiv nach Pyrrolidin, bezw. Piperidin riechen. Ich stelle mir die Sache so vor, als ob das Metall vielleicht im stande ist, diese Basen in irgend einer Form aufzunehmen, so dass vielleicht doch der Einfluss des Metalles in chemischer Beziehung ein grösserer ist, als man bis jetzt annahm.



Präsident: Ich teile Ihnen mit, dass Herr Dr. Küster zu Gunsten des Herrn Dr. Thiel vom Wort Abstand genommen hat und nur zum Schlusse ein paar Worte beifügen möchte.

Herr Dr. Alfred Thiel-Clausthal.

DAS POTENTIAL DES SILBERS IN MISCHUNGEM VON BROMSILBER MIT RHODANSILBER.

Wenn Elektroden zweiter Art anstatt eines schwerlöslichen Salzes des Elektrodenmetalls zwei solcher als Depolarisatoren enthalten, so hängt das Potential der Elektrode in jedem Falle von der Konzentration der Metallionen ab, welche die Mischung in die Lösung entsendet.

Es lässt sich voraussehen, dass die Beziehungen der beiden im Bodenkörper enthaltenen Salze zu einander, d. h. ihre gegenseitige Mischbarkeit, der Grad der Isomorphie und schliesslich auch die relative Grösse ihrer Löslichkeit -- von Verbindungen der beiden Komponenten ganz abgesehen — für die Gesamtlöslichkeit des Bodenkörpers (in reinem Wasser) maassgebend sein wird, und über diese Gesamtlöslichkeit werden uns die Potentiale des Metalles in der Mischung seiner Salze Aufschluss geben.

Die Löslichkeit jedes einzelnen Depolarisators wird natürlich durch einen Zusatz des anderen mit demselben Kation erniedrigt; dagegen wird die Summe der Einzellöslichkeiten von den gegenseitigen Beziehungen der Depolarisatoren abhängig sein.

Mischen sich die Depolarisatoren in keiner Weise, so können Mischpotentiale nicht auftreten, da die Löslichkeitsprodukte beider Depolarisatoren unverändert bleiben. Es wird also bei immer weiter gehender Anreicherung des schwerer löslichen Salzes im Bodenkörper nur die Löslichkeit der anderen Komponente in dem Potential Ausdruck finden, und erst wenn das schwerer lösliche Salz rein am Boden liegt, sprungartig die niedrige Löslichkeit auftreten.

Wird der leichter lösliche Körper mit A, der schwerer lösliche mit B bezeichnet, so erhalten wir für die Potentialkurve folgendes Bild (Kurve I, Fig. 113).

Ganz andere Mischverhältnisse werden nun aber durch die Mischbarkeit der beiden Depolarisatoren bedingt.

Bei **vollkommener** Mischbarkeit hängt die Gestalt der Löslichkeitskurve und damit auch die der Potentialkurve nur ab von dem Maasse, in dem sich die Mischung dem idealen Grenzfalle der absoluten Isomorphie nähert, d. h. von dem Grade der Isomorphie. Bei absoluter Isomorphie

Kurve I.

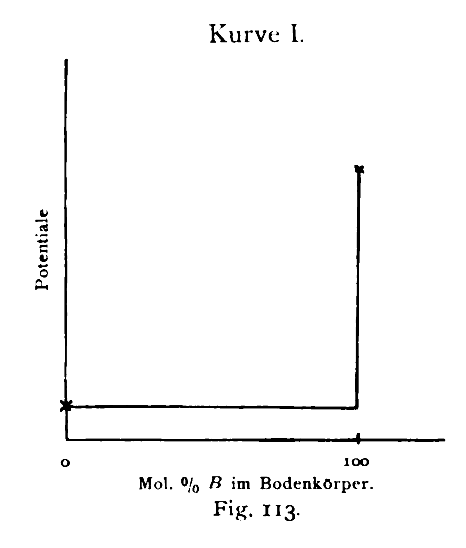


Fig. 113.

müsste sich die Löslichkeit direkt aus der Zusammensetzung des Bodenkörpers berechnen

Kurve II.

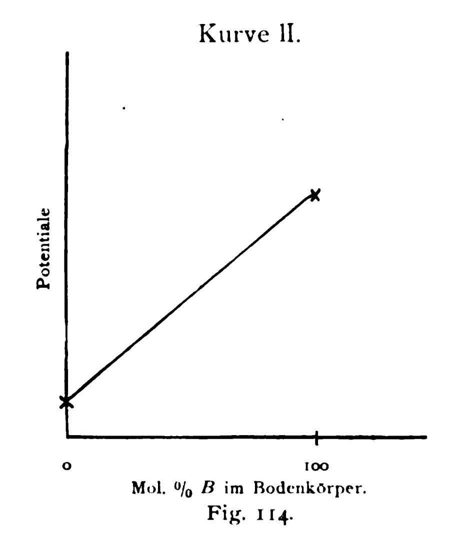


Fig. 114.

lassen, die Potentialkurve mithin durch eine gerade Linie repräsentiert werden (Kurve II, Fig. 114), während bei niederen Graden der Isomorphie Abweichungen von der Graden zu konstatieren wären (IIIa bis c, Fig. 115 bis 117).



Der Fall IIIa (Fig. 115) ist von mir für Mischungen von Chlorsilber mit Bromsilber konstatiert worden.

Sind ferner die Löslichkeiten von *A* und *B* nicht so verschieden, wie z. B. bei Chlorsilber und Bromsilber (ersteres ist $17^1/_2$ mal so löslich

Kurve IIIa.

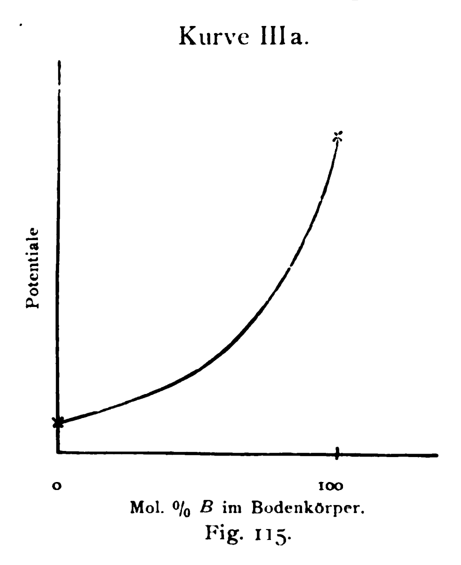


Fig. 115.

wie letzteres), so kann auch der Fall eintreten, dass das Gemisch anfangs noch leichter löslich ist als *A*. Die Potentialkurve würde dann die in IIIc (Fig. 117) wiedergegebene Form zeigen.

Kurve IIIb.

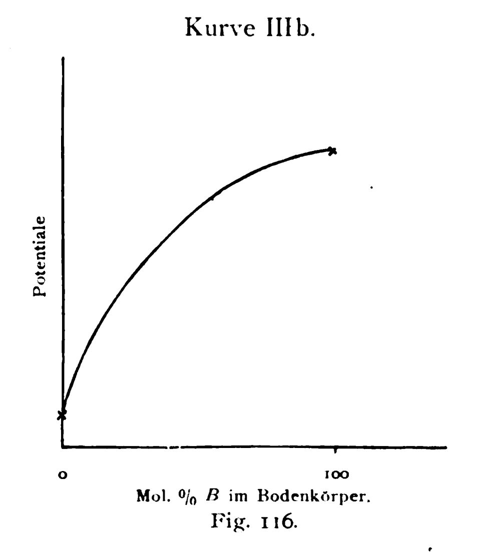


Fig. 116.

Bei unvollkommener Mischbarkeit der Depolarisatoren treten in den Potentialkurven horizontale Strecken auf.

Enthält nämlich der Bodenkörper so viel von *B*, dass gerade eine gesättigte Lösung von *B* in *A* entsteht, so wird eine weitere Vermehrung der Menge von *B* keine Aenderung der Löslichkeit des Bodenkörpers hervorbringen, sondern es bildet sich neben der gesättigten Lösung von *B* in *A* eine gesättigte Lösung von *A* in *B*, und erst wenn die vorhandene Menge von *A* nicht mehr zur Sättigung von *B* ausreicht, ändert sich die Löslichkeit. Die den Fällen IIIa

Kurve IIIc.

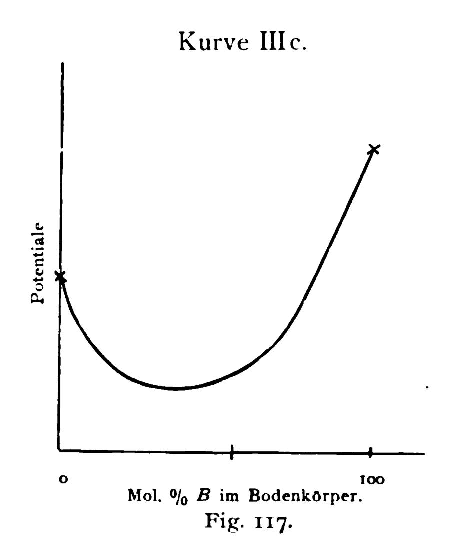


Fig. 117.

und IIIb (Fig. 115 und 116) analogen Fälle IVa und IVb (Fig. 118 und 119) würden bei einer Löslichkeit von *B* in *A* zu 30 und von *A* in *B* zu 5% etwa folgende Potentialkurven ergeben können.

Kurve IVa.

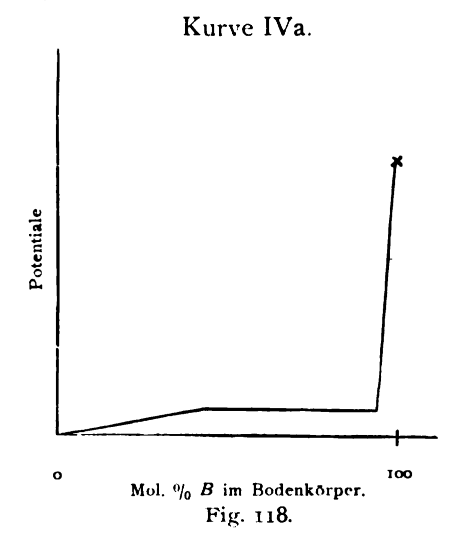


Fig. 118.

Für den Fall IVa (Fig. 118) habe ich in Bromsilber-Jodsilbermischungen ein Beispiel gefunden.

IVb (Fig. 119) ist von IVa (Fig. 118) prinzipiell ebenso wenig unterschieden, wie IIIb (Fig. 116) von IIIa (Fig. 115). Der Unterschied liegt nur in der Grösse der Löslichkeitsänderung bei gleicher Aenderung der Zusammensetzung.

Dagegen habe ich neuerdings auch ein Beispiel für den IIIc (Fig. 117) analogen Fall bei unvollkommener Mischbarkeit gefunden in Mischungen von Bromsilber und Rhodansilber.

Diese Mischungen wurden in der Weise hergestellt, dass Lösungen von Bromkalium und

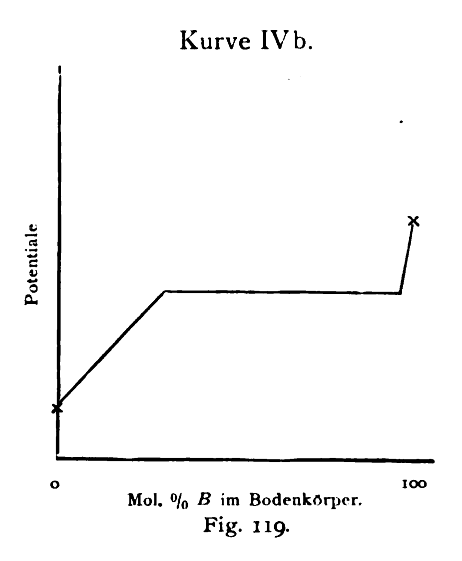


Fig. 119.

Rhodankalium gemeinsam mit Silbernitrat gefällt wurden, oder dass erst das eine Salz mit Silbernitrat gefällt und dann erst das andere zugesetzt wurde.

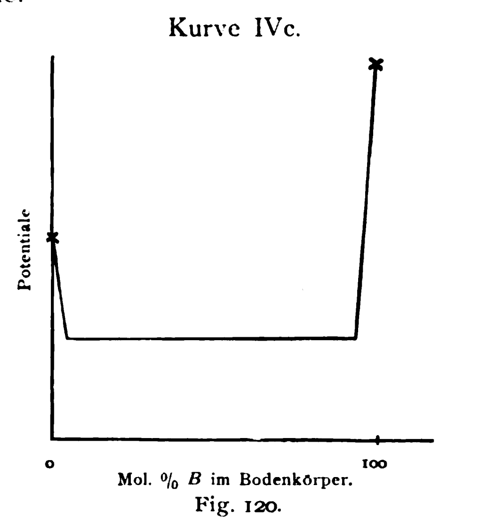


Fig. 120.

Die Niederschläge wurden im Thermostaten fortwährend in starker, wirbelnder Bewegung erhalten und nun von Zeit zu Zeit versilberte Platindrähte als Elektroden eingesetzt.

Gemessen wurde gegen die Normalelektrode:

$$Hg \mid Hg\,Cl - n\,K\,Cl$$

nach der von Herrn Prof. Küster vorzutragenden Messmethode.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung der Niederschläge war eine Bestimmung von Brom neben Rhodan nötig; diese ist aber wegen der leichten Oxydierbarkeit der Bromionen nicht analog der Knüpfferschen Trennung von Chlor und Rhodan ausführbar, sondern erfordert ein ziemlich kompliziertes Verfahren, über das ich an anderer Stelle berichten werde.

Trägt man nun wieder die Potentiale als Ordinaten, die Zusammensetzung der Niederschläge als Abscissen auf, so resultiert die Kurve IVc (Fig. 120), wie wir sehen, das Analogon zu IIIc (Fig. 117) für unvollkommene Mischbarkeit.

Dass die Löslichkeit der Mischung anfangs steigt, erklärt sich daraus, dass die Löslichkeiten von Bromsilber und Rhodansilber sich verhalten wie $8 : 11^1/_2$, also nahezu gleich sind. Die Potentiale der beiden Silbersalze unterscheiden sich daher nur um 15 Millivolt.

Mit Ausnahme von II (Fig. 114) und IIIc (Fig. 117) sind nun für alle prinzipiell verschiedenen Fälle gemischter Depolarisatoren Beispiele aufgefunden.

Im Anschluss hieran demonstrierte Professor Küster-Clausthal den Apparat, welcher in Clausthal zu Potentialmessungen nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode benutzt wird, und der gestattet, Zehntel Millivolt direkt abzulesen, so dass auch nicht die geringste Umrechnung erforderlich wird. Der Apparat findet sich bereits in der „Zeitschrift für anorganische Chemie" beschrieben. Er wurde in Thätigkeit vorgeführt. Der Messdraht besteht aus Platiniridium, ist 6,28 m lang und hat 24,4 Ohm Widerstand. Rädchen, Gleitstange und Axenlager der Brückenwalze sind stark vergoldet, so dass Isolationsfehler ganz ausgeschlossen sind.

Herr Dr. Bredig: Ich möchte nur die Anfrage an Herrn Prof. Küster richten, wieviel eine solche Walze kostet?

Herr Prof. Dr. Küster: Nur 20 Mark mehr als eine gewöhnliche, nämlich 70 Mark. Sie wird geliefert von der Firma Keiser & Schmidt in Berlin. Allerdings kostet der Platindraht noch extra 20 Mark und das Kapillarelektrometer 85 Mark. (Schluss folgt.)



NEUE BÜCHER.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 110: **Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten gasförmigen oder gelösten Zustand.** Von J. H. van't Hoff. Uebersetzt und herausgegeben von G. Bredig. 105 Seiten mit 7 Figuren. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. Preis gebunden 1,60 Mk.

Die Nützlichkeit des Unternehmens, dem Mangel an Kenntnis der grundlegenden Arbeiten, die der Mehrheit der wissenschaftlichen Welt verhältnismässig schwer zugänglich sind, durch eine neue Veröffentlichung in handlichen, billigen Büchlein abzuhelfen, ist schon oft mit Recht hervorgehoben worden. Dass dieser illustren Sammlung neuerdings die Arbeiten von van't Hoff, die sowohl für die Theorie der Lösungen, wie für die chemische Energetik von so einschneidender Bedeutung geworden sind, hinzugefügt wurden, ist mit grosser Freude zu begrüssen. Es handelt sich um die in französischer Sprache 1885 der kgl. schwedischen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Arbeiten: 1. Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes, Kongl. Svenska Vetenskap Academiens Handlingar. Bandet 21, N. 17, Stockholm 1886. Die Arbeit bespricht die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes in Gasen und verdünnten Lösungen unter Anwendung der Thermodynamik; 2. Eine allgemeine Eigenschaft der verdünnten Materie; 3. Elektrische Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes; diese dritte Abhandlung enthält die Ableitung der Fundamentalbeziehung zwischen dem chemischen Gleichgewicht einer Reaktion und der freien Energie derselben, messbar durch die elektromotorische Kraft eines entsprechend aufgebauten Elementes. Besonders für den Elektrochemiker ist die Kenntnis dieser für die elektromotorischen Theorieen grundlegenden und äusserst wichtigen Arbeiten durchaus nötig; da es aber mit einer einmaligen Lektüre nicht abgethan ist, so kann die Anschaffung dieses kleinen Büchleins nicht dringend genug angeraten werden. Selbst die besten Lehrbücher sind nicht im stande, die Lektüre der Originalarbeiten zu ersetzen. H. D.

Die Energie oder Arbeit und die Anwendungen des elektrischen Stromes. Von F. Kohlrausch, Präsident der physik.-techn. Reichsanstalt, o. Professor an der Universität Berlin. 77 Seiten. Verlag von Duncker & Humblot, Leipzig. 1900. Preis 2,40 Mk.

„Gelegentlich der vor kurzem erfolgten Gesetzgebung über die Strafbarkeit von Vergehen gegen elektrische Anlagen wurde von vielen Seiten der Wunsch geäussert, dass der hier auftretende physikalische Begriff der Energie oder Arbeit allgemein verständlich dargestellt werde.“ In diesem Bedürfnis lag, wie Verf. in seiner Vorrede bemerkt, die Anregung zu vorliegendem Büchlein. Den meisten Fachgenossen ist es wohl schon gelegentlich passiert, dass sie von Laien auf dem Gebiet der Elektrizität nach der Bedeutung der Benennungen, wie Stromstärke, Spannung, elektrische Energie, Watt u. s. w. gefragt worden sind, und dass sie nach einigen Anläufen, dem Fragesteller in einer, seiner (meistenteils sehr geringen) Geduld angemessenen Zeit einen Begriff dieser Begriffe beizubringen, die Forderung als unerfüllbar ablehnen mussten. Jetzt, wo die Einführung dieser Begriffe in das tägliche Leben nur noch eine Frage der allernächsten Zeit ist, wo die Frage aufgetaucht ist, ob die elektrische Energie juristisch als eine „Sache“ aufzufassen ist, die dem Erwerb, Verlust oder Diebstahl unterliegt, ist das Bedürfnis nach einem dem gebildeten Laien verständlichen kurzen Büchlein akut geworden, und zwar nach einem Büchlein, das von allerberufenster Seite verfasst ist. Es ist dem Verf. daher zu danken, dass er sich dieses Bedürfnisses angenommen hat.

Verf. geht von den beiden Grundgesetzen der Naturwissenschaft aus, dem von der Erhaltung der Masse und dem von der Erhaltung der Arbeit, ersteres als Einleitung zum letzteren benutzend. Von denselben aus gelangt er, immer an Beispiele aus dem täglichen Leben anknüpfend, zur Definition der Begriffe Kraft, Energie oder Arbeit, Leistung, kinetische und potentielle Energie etc., ferner Wärme als Energie, chemische Energie.

Der zweite Teil wendet das, was im ersten gelehrt wurde, auf die Elektrizität an. Zum Schluss wird kurz auf die oben erwähnte juristische Frage, und zwar mit bejahendem Endresultat, eingegangen, und auf die bisherigen und zukünftigen natürlichen Energiequellen sowie ihre Verwendung. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 21. | 22. November 1900. | VII. Jahrgang.

VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

am 6. bis 8. August 1900 im eidgen. Chemiegebäude in Zürich.

Dritte Sitzung Dienstag, den 7. August, vormittags 9 Uhr.

Vorsitzender: Herr Professor Dr. van't Hoff.

(Schluss.)

Präsident: Ich bitte Herrn Dr. Norden, den letzten auf der Tagesordnung stehenden Vortrag zu halten.

Herr Ingenieur Dr. Konrad Norden-Frankfurt a. M.:

ÜBER DIE BESTIMMUNG DER STROMVERTEILUNG AUF ELEKTRODENFLÄCHEN.

Um bestimmte Verhältnisse, wie sie an einer Elektrode herrschen, zu erforschen, kann man an ihr elektrolytische Vorgänge sich abspielen lassen, deren Abhängigkeit von eben diesen Verhältnissen so genau bekannt ist, dass sie zu ihrer Messung dienen können. Dieses Prinzip hatte sich mir bereits zur Bestimmung des wahren Wertes einer Elektroden-, speziell Akkumulatorenoberfläche, brauchbar erwiesen, worüber ich in Heft 31 des vorigen Jahrganges unserer Zeitschrift berichtet habe. Aus dem jeweiligen Verlauf der Oxalsäure-Zersetzung hatte ich damals auf die wahre mittlere Stromdichte an der Elektrode schliessen können und durch diese Grösse die wahre Elektrodenoberfläche bestimmt. Dieses Resultat ermutigte mich, dasselbe Prinzip auf ein verwandtes Problem, die Messung der Stromverteilung auf Elektrodenflächen oder der Stromdichte in jedem einzelnen Punkt der Elektrode, zu übertragen, und ich will Ihnen heute eine Messmethode vorführen, welche ich nach diesen Gesichtspunkten im wissenschaftlichen Laboratorium der Akkumulatorenwerke System Pollak ausgearbeitet habe.

Allgemein würde sich in ihrer einfachsten Form die Versuchsanordnung für eine derartige Messung in der Weise darstellen, dass der Versuchselektrode als Gegenelektrode eine glatte Metallfläche gegenübergestellt wird, an welcher die Produkte der Elektrolyse die Stromverteilung abbilden. Aber dieses Verfahren wäre praktisch bedeutungslos, denn in allen wirklichen Fällen hängt die Stromverteilung an einer Elektrode nicht nur von dieser selbst ab, sondern wird auch durch die Verhältnisse der gegenüberstehenden Elektrode mit beherrscht, so dass es bei praktischen Messungen unerlässlich ist, beide Elektroden, wie ursprünglich, beizubehalten und nicht eine derselben durch eine Hilfsfläche zu ersetzen. Um nun trotzdem die Abbildung der Stromverteilung auf einer glatten Fläche ermöglichen zu können, kam ich auf den Gedanken, der Versuchsplatte bei sonst unveränderter Schaltung eine Zwischenelektrode gegenüberzustellen. Bekanntlich wirkt eine Zwischenelektrode auf derjenigen Seite, welche sie der Versuchselektrode zuwendet, genau wie eine Gegenelektrode, und liesse sich daher als abbildende Hilfsfläche verwenden.

Die Zwischenelektrode hat bereits eine nicht unbeträchtliche Rolle in der elektrochemischen Messtechnik gespielt. Sie ist sogar schon, freilich ohne Erfolg, zur „elektrochemischen Untersuchung des Feldes der elektrolytischen Wirkung" benutzt worden. A. Tribe[1]) hatte in dieser Absicht kleine längliche Zwischenelektroden (von ihm „Analysatoren" genannt) während des Stromdurchganges an verschiedenen Stellen des Elektrolyten eingeführt und aus der Ausdehnung der Niederschläge auf den Plättchen geglaubt, auf die zugehörige Feldstärke schliessen zu können. Aber wie Gustav Wiedemann u. a. gezeigt haben, entsteht die Unsymmetrie in der Verteilung der Niederschläge auf den Analysatoren dadurch, dass zwischen Vorder- und Rückseite der Zwischenelektrode ein Polarisationsstrom zu

1) Phil. Mag. (5) 11, S. 446 (1881).

stande kommt oder zu stande zu kommen strebt, welcher sich nach dem Prinzip der Superposition über den Hauptstrom lagert und dessen Bild verschiebt; man kann daher aus den Resultaten dieser Messung nicht auf die Stärke des ursprünglichen Feldes zurückschliessen. Die ganze einschlägige Litteratur über diese, zum Teil recht fein beobachteten Verhältnisse findet sich in einer sehr eingehenden Arbeit von J. Stark[1]) in Wiedemanns Annalen zusammengestellt, auf welche ich hier nur kurz zu verweisen brauche.

Mehr als diesen kleinen Analysatoren nähert sich die Form der von mir angewendeten Zwischenelektrode derjenigen, welche C. Heim bei seiner Methode zur Bestimmung der Polarisation verwendet und vor zwei Jahren unserer Hauptversammlung vorgeführt hat[2]). Der Ausgleichsstrom zwischen den beiden Seiten der Zwischenelektrode, welcher die Tribeschen Messungen verdarb, hat die Tendenz, den Wert der Polarisation an der Zwischenelektrode zu vermindern, auf welcher die Heimsche Methode beruht, und Heim sah sich, um dieser Fehlerquelle zu entgehen, genötigt, die Zwischenelektrode so dicht einzusetzen, dass für diesen sekundären Strom im Elektrolyten kein Weg frei blieb.

Nicht ganz so streng wie im Falle der Polarisationsmessung sind die Anforderungen, welche an die Zwischenelektrode gestellt werden müssen, wenn sie zur Abbildung der Stromverteilung dienen soll. Sie muss thunlichst den ganzen Querschnitt des Elektrolyten ausfüllen und der Versuchselektrode möglichst parallel und nahe eingesetzt werden.

Man könnte vielleicht annehmen, dass eine solche Zwischenelektrode infolge der an ihr auftretenden Polarisation auf die Stromlinien zerstreuend einwirken und dadurch die Stromverteilung verwischen oder verändern könnte; dies ist indessen nicht der Fall, wenn nur die Zwischenelektrode nahe genug eingesetzt wird. Die Abgrenzungen des von der Versuchselektrode kommenden Stromes zeichnen sich an ihr haarscharf ab und verwischen sich erst, wenn man den Abstand der Zwischenplatte von der Versuchselektrode vergrössert, aber auch dann nicht durch die Schuld der Zwischenelektrode, sondern weil bei grösseren Abständen die glatte Gegenelektrode auf das Feld ausgleichend zu wirken beginnt. Ein Experiment mit einer Versuchselektrode, welche nach bestimmter Zeichnung isoliert ist, soll beides beweisen. (Versuch.)

Nachdem so die Messanordnung ein- für allemal festgelegt ist, kommt es nun darauf an, einen Elektrolyten mit geeigneten Zersetzungsprodukten ausfindig zu machen. Letztere dürfen natürlich weder Gase noch Flüssigkeiten sein, da auf diese Weise keine bleibenden Abbildungen zu erhalten wären; es kommen also nur feste Niederschläge in Betracht. Wählt man einen Elektrolyten, aus dem die verschiedensten Stromdichten stets die gleichen Produkte abscheiden, so ist, gemäss dem Faradayschen Gesetz, die Menge des abgeschiedenen Niederschlages an jeder Stelle der dort herrschenden Stromdichte proportional, und man könnte auf diese quantitativen Unterschiede unschwer ein Messverfahren gründen, indem man als Elektrolyt ein einfaches Salz, etwa Kupfersulfat, als Zwischenelektrode entsprechend eine möglichst dünne unlösliche Platte anwendet, und nach Stromdurchgang die Verteilung des Kupferniederschlages auf der Zwischenelektrode, vielleicht durch Wägung herausgeschnittener Teilchen, ermittelt. Bei weitem eleganter, wenn auch freilich erheblich komplizierter, ist ein Verfahren, das die verschiedenen Stromdichten durch qualitativ veränderte Niederschläge dem Auge sichtbar macht. Man kann eine derartige Wirkung durch Elektrolyse von Lösungsgemischen erzielen, besonders schön mit der Kombination Kupfersulfat-Zinksulfat. Diese Elektrolyse, welche technisch bekanntlich zur Messinggewinnung Verwendung findet, gehört zu den besterforschten, und man weiss, dass sich infolge der verschiedenen Haftintensitäten der Kupfer- und Zink-Ionen bei geringen Zersetzungsspannungen nur Kupfer, bei steigendem Elektrodenpotential Legierungen von zunehmendem Zinkgehalt abscheiden. Houllevigne[1]) hat experimentell gezeigt, dass, wenn einmal die Spannung den Zersetzungswert für das schwerer abscheidbare Ion überschritten hat, die Zusammensetzung des Messingniederschlages nur als von der Stromdichte abhängend

1) Wied. Ann. 66, S. 245 (1898).

2) Zeitschr. f. Elektrochem. IV, S. 527.

1) Comptes rendus 110, S. 637 (1890).



betrachtet zu werden braucht, so dass wir in der That, unbekümmert um die Badspannung, in der Zusammensetzung der Legierungen ein Maass für die zugehörigen Stromdichten zur Verfügung haben. Da sich nun auch mit der Zusammensetzung der Legierungen ihre Farbe vollkommen verändert, stellt bei bestimmter Zusammensetzung des Bades nahezu jede Farbe eine Stromdichte dar, und man kann so die Stromverteilung gleichsam in einem bunten Bilde dem Auge sichtbar machen, vorausgesetzt, dass man die Farben zu deuten versteht.

Um den Zusammenhang zwischen Farbe und zugehöriger Stromdichte gewissermaassen auf einem Maassstab darzustellen, wofür man übrigens der Zwischenelektrode nicht mehr bedarf, sondern eine geeignete Kathode anwenden kann, waren ziemlich mühevolle Vorarbeiten nötig. Da es wünschenswert erschien, sämtliche Farben auf einer einzigen Skala zu vereinigen, also von getrennten Aufnahmen abzusehen, suchte ich anfangs diese Skala dadurch zu erhalten, dass ich die Elektroden während des Stromdurchganges mehr und mehr aus der Flüssigkeit heraushob, so dass bei konstant gehaltenem Strom seine Dichte stetig zunahm; aber abgesehen davon, dass sich hierbei verschiedene Farben übereinander lagerten und die Reinheit der Farbentöne getrübt wurde, trat an den der Flüssigkeit entzogenen Stellen Selbstentladung ein, welche alle Unterschiede verwischte. Eine geeignete Skala wurde schliesslich dadurch erhalten, dass eine Elektrode gegen die andere in geneigter Lage aufgestellt wurde, so dass die Stromdichte dort am stärksten ist, wo die Elektroden einander am nächsten sind und über die ganze Fläche stetig abnimmt.

Bezeichnen wir in der Fig. 121 den Abstand der beiden Elektroden an einer beliebigen Stelle mit x, die Badspannung mit e, die Polarisation mit p und die spezifische Leitfähigkeit mit λ, so ist der Strom di auf einem unendlich schmalen Querstreifen der Elektrode dq nach dem Ohmschen Gesetz

$$di = \frac{(e-p)\lambda \cdot dq}{x},$$

also die Stromdichte

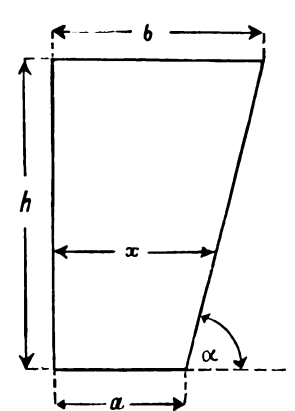
$$(1) \qquad \frac{di}{dq} = \frac{(e-p)\lambda}{x}.$$

Man kann hiernach die Stromdichte an jeder einzelnen Stelle berechnen, vorausgesetzt, dass man den Wert der Leitfähigkeit ermittelt hat; doch kann man diese Bestimmung auch dadurch umgehen, dass man $(e-p)$ und λ als Funktion des Gesamtstromes $i = \int_{x=a}^{x=b} di$ ausdrückt. Nennt man den Neigungswinkel der schrägen Elektrode α, die äussersten Abstände der Elektroden, bezw. a und b, ihre Breite c, so wird $dq = \frac{dx \cdot c}{\cos\alpha}$, und

$$(2) \qquad \int_{x=a}^{x=b} di = i = \frac{(e-p)\cdot\lambda\cdot c}{\cos\alpha} \ln\left(\frac{b}{a}\right),$$

also

$$(e-p)\cdot\lambda = \frac{i\cdot\cos\alpha}{c\cdot\ln\left(\frac{b}{a}\right)}.$$



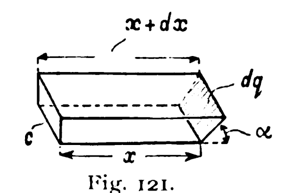


Fig. 121.

Führen wir diesen Wert für $(e-p)\cdot\lambda$ in die ursprüngliche Gleichung ein, so erhalten wir

$$(3) \qquad \frac{di}{dq} = \frac{i\cdot\cos\alpha}{x\cdot c\cdot\ln\left(\frac{b}{a}\right)},$$

also die Stromdichte nur noch ausgedrückt durch den Gesamtstrom und die geometrischen Konstanten des Versuches.

Diese Formeln sind entwickelt unter der Voraussetzung, dass die Polarisation p für alle Stellen der Elektrode die gleiche, d. h. von der Stromdichte unabhängig ist. Man kann diese Voraussetzung prüfen, wenn man unter Abänderung der geometrischen Verhältnisse Versuchsreihen bei konstanter Spannung und Variation der Stromdichten aufnimmt. Nach Gleichung 2 gilt dann für zwei verschiedene Ströme i_1 und i_2 die Formel

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{e-p_1}{e-p_2} \cdot \frac{\ln\left(\frac{b_1}{a_1}\right) c_1 \cdot \cos\alpha_2}{\ln\left(\frac{b_2}{a_2}\right) c_2 \cdot \cos\alpha_1},$$

d. h. ihr Verhältnis muss lediglich durch das der geometrischen Funktionen bestimmt sein, wofern $p_1 = p_2$ ist. Die experimentelle Untersuchung dieser Verhältnisse ergab für die in

Betracht kommenden Legierungen Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten bis zu einem Höchstbetrage von 6%, also befriedigende Uebereinstimmung.

Wenn ich die Maassstabaufnahme so anordne, dass die Kathode, d. h. die Maassstabelektrode, der anderen zugeneigt ist, so gehen die Farben von dem oberen Ende der Elektrode, wo der stärkste Strom eintritt, nach unten hin in deutlichen Zwischenstufen von Bläulich-Weiss zu Rot, dann über einen schmalen Streifen Gelb zu Grün über, woran sich noch die wegen der Kürze des Maassstabes hier nicht mehr sichtbare Farbe des reinen Elektrolytkupfers reiht[1]). Diese Variation umfasst eine Aenderung der Stromdichte um etwa 15 bis 20%. Wenn ich die Maassstabelektrode von der anderen wegneige, kehrt sich die Skala um.

Arbeitet man mit genau parallelen Elektroden, so ergiebt sich das befremdende Resultat, dass die Farbe des Maassstabes nicht etwa, wie zu erwarten, einheitlich ist, sondern sich nach Art einer zugeneigten Elektrode auf die ganze Länge ändert. Diese Unterschiede haben ihren Grund in Diffusionsvorgängen im Elektrolyten, welche bereits kurze Zeit nach Stromschluss sich geltend machen und wohl dadurch zu stande kommen, dass die besonders an Kupfer verarmte Kathodenlösung nach oben gedrängt wird. An der oberen Elektrode befindet sich also ein kupferärmerer Elektrolyt, aus dem der gleiche Strom auch eine mehr zinkhaltige Legierung abscheidet; was man somit in diesem Falle misst, sind nicht mehr Unterschiede in der Stromverteilung, sondern vielmehr Schichtungen oder Strömungen im Elektrolyten, wie sie ähnlich für einfache Elektrolyte auch schon von U. Behn[2]) beschrieben worden sind. Die Möglichkeit, diese Vorgänge an der Elektrode selbst genau verfolgen zu können, ist an sich von grossem Interesse, hat nur leider mit dem Zweck der vorliegenden Untersuchung nichts zu thun; hier kommt es vielmehr darauf an, diese Störung zu vermeiden, was durch künstliche Bewegung des Elektrolyten nach bekannten Methoden (fliessender Elektrolyt, Durchblasen, Rühren) gut ausführbar ist.

Die Farben sind nicht lichtstark genug, um auf der photographischen Platte genügend unterscheidbare Nuancen von hell und dunkel hervorzurufen; aber für das Auge ist jeder Farbenton genug charakterisiert, um ohne weiteres auf dem vor jedem Versuch aufzunehmenden Maassstab identifiziert und damit als Stromdichte gedeutet werden zu können.

Bei der praktischen Anwendung der Methode hat man, wie bereits erwähnt, darauf zu achten, dass die Zwischenplatte den Querschnitt des Elektrolyten möglichst vollständig ausfüllt. Ist dies nicht der Fall, so geht ein Teil des Stromes an der Zwischenelektrode vorbei, d. h. für die Messung verloren. Ich habe bei meinen Versuchen diesen Teil in der Art, wie es Heim bei seinen Polarisationsmessungen gethan hat, vielfach voltametrisch bestimmt, und zwar unter denselben Verhältnissen, unter denen meine Aufnahmen vor sich gingen, d. h. an Kupfer-Zwischenplatten in gemischtem Elektrolyt. Da die Aequivalentgewichte von *Cu* und *Zn* bis auf 2,8% gleich sind, bleiben Unterschiede in der Dichte des Stromes (d. h. in dem Verhältnis *Cu*:*Zn* der Niederschläge) an der Zwischenelektrode und Kathode, nahezu ohne Einfluss auf die abgeschiedenen Gewichtsmengen. Der Umstand, dass die Zwischenelektrode mit ihrer anderen Seite als Anode wirkt, d. h. eine äquivalente Gewichtsmenge Kupfer verliert, scheint die Bestimmung der auf ihr niedergeschlagenen Menge nicht zu erlauben; doch wandte ich den Kunstgriff an, hinter diese Zwischenelektrode eine zweite zu setzen, welche ausserhalb der Flüssigkeit mit ihr metallisch leitend verbunden war. Da der Strom insbesondere bei den hier in Betracht kommenden niedrigen Spannungen mehrfache Potentialsprünge vermeidet, wird, wie schon im Jahre 1829 Pohl[1]) erkannt hat, die eine Platte lediglich als Anode, die andere als Kathode wirken, und die ganze Gewichtszunahme auf der einen, die Abnahme auf der anderen zu konstatieren sein. Der so festgestellte Fehler,

1) Herr J. Stark hat (a. a. O., S. 260) bei einem rein qualitativen Experiment über die Stromverzweigung an einem kleinen Zwischenplättchen ebenfalls ein Gemisch von Kupfersulfat und Zinksulfat angewandt und glaubt, die Farbenänderung Bläulich-Grün-Rotgelb-Weisslich-Gelbrot als einen stetigen Uebergang von zink- zu kupferreichen Legierungen auffassen zu müssen, was durch obenstehende Untersuchungen nicht bestätigt wird.

2) Wied. Ann. 51, S. 105 (1894).

1) Pogg. Ann. 16, S. 101 (1829).



welchen das Ausweichen der Stromlinien vor der Zwischenelektrode hervorbringt, verminderte sich, wie auch Heim konstatiert hat, mit zunehmendem Strom; er betrug unter den Bedingungen meiner Versuche, selbst bei nachlässiger Einhängung der Zwischenelektrode in eine an allen Flächen sehr uneben hergestellte Glaszelle, wenig über 10 % und lässt sich durch Abdichtung der Zwischenelektrode vollkommen vermeiden. Die apparative Ausbildung der Messung in dieser Richtung hat infolge der Kürze der Zeit noch nicht abgeschlossen werden können.

Will man nach dieser Methode die Stromverteilung an Platten untersuchen, welche an der Anode Sauerstoffentwicklung geben (z. B. Platin, Blei), so wird man den Verlauf der Messung meistens gestört finden, weil die Gasblasen auf die Durchmischung der Flüssigkeit, sowie auf den Weg des Stromes einwirken. Aber man kann diesen Uebelstand leicht dadurch vollkommen vermeiden, dass man in solchen Fällen dem Elektrolyten einen inaktiven, d. h. nicht dissociierten Depolarisator, wie z. B. Hydrochinon, aufgelöst zusetzt. Der einfachste Depolarisator ist natürlich immer die Elektrode selbst und bei einer der interessantesten Anwendungen der Methode, in der Akkumulatorentechnik, durch die aktive Schicht der Platten von vornherein gegeben. Um Ihnen auch einen Einblick in die Resultate dieser Anwendung zu gewähren, möchte ich Ihnen aus den Untersuchungen, welche bei den Akkumulatorenwerken System Pollak nach dieser Methode noch im Gange sind, bereits heute einige Aufnahmen vorzeigen. Diese Bilder stellen die Stromverteilung auf negativen Akkumulatorenplatten dar, welche nach der Reduktion trocken geworden und nachher nicht mehr wieder aufgeladen, also zum Teil in Sulfat übergegangen sind. Sie sehen auf das deutlichste, dass der Strom infolge der zufälligen, ungleichmässigen Anhäufung des Sulfates in ganz unregelmässiger Weise austritt. (Demonstration.)

Andere Untersuchungen, mit denen ich zur Zeit beschäftigt bin, sollen den Einfluss ermitteln, welchen die Anordnung von Zu- und Ableitung auf die Verteilung des Stromes längs der Platte ausübt. Man nimmt bekanntlich an, dass die Platten nicht auf ihrer ganzen Länge gleichmässig ausgenutzt werden, sondern dass infolge ihres Leitungswiderstandes die unteren Teile schwächer belastet sind. Dieser Uebelstand hat Konstruktionen symmetrischer Stromzuführungen hervorgerufen, wie eine Montage der E. P. S. Co. oder der Maschinenfabrik Oerlikon, wo überall der Ladestrom an den oberen Kanten der positiven Platten eintritt, von den Bleischwammplatten aber unten weggeleitet wird. Die Akkumulatorenwerke System Pollak haben dieser Schwierigkeit unter Umgehung solcher unbequem zu montierender Ableitungen durch Konstruktion der „Sammlerplatte mit Einschnitt" (D. R.-G.-M. 130489) Rechnung getragen. Jede der Platten ist mit einem senkrechten Einschnitt von entsprechender Breite versehen, der so weit in der Platte hinuntergeführt werden kann, dass unten noch ein für die Stromleitung genügender Querschnitt bestehen bleibt. Da nun der Ladestrom an der einen Seite der Superoxydplatte zu, an der anderen Seite der Bleischwammplatte abgeleitet wird, ist er gezwungen, auf seinem Wege die unteren Partieen der Platten zu passieren, womit der Zweck, nämlich gleichmässige Strombelastung der Platten, erreicht ist.

Sie sehen, dass die Akkumulatorentechnik noch Aufgaben und Probleme genug bietet, welche vielleicht durch die neue Methode ihrer Lösung einen Schritt näher geführt werden können [1]).

Herr Dr. Löb: Nur eine kurze Bemerkung. In Gemeinschaft mit Herrn Kollegen Kauffmann habe ich mich vor einigen Jahren mit dem Problem, über welches Herr Dr. Norden gesprochen hat, beschäftigt. Es ist mir aus dem Vortrage nicht klar geworden, in welcher Weise die Mittelelektrode für die Stromverteilung orientierend sein kann, da diese ja von der Stellung der Mittelelektrode mit abhängt. Man bekommt nur eine Orientierung der Stromlinien für den Fall, dass die mittlere Elektrode gegenüber bleibt; sobald man sie wieder herausnimmt, ist die Stromverteilung wieder anders und weist das Bild, das die Mittelelektrode zeigt, nicht auf.

---

1) Herrn Dr. J. Hanauer, der mich bei der Ausarbeitung vorstehender Untersuchungen vielfach durch seinen Rat unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Herr Dr. Norden: Durch die Vorversuche in Kupfersulfatlösung glaube ich gezeigt zu haben, dass die Mittelelektrode in keiner Weise den Stromverlauf beeinflusst, vorausgesetzt, dass sie vollständig parallel zu den Hauptelektroden aufgehängt ist. Es liegt dann absolut kein Grund vor, anzunehmen, dass sie Störungen herbeiführe, und thatsächlich geht aus der Abbildung der konzentrischen Ringe hervor, dass dies nicht der Fall ist. Dass die Ringe sich bei grösseren Abständen der Zwischenelektrode mehr und mehr verwischen, ist nicht Schuld der letzteren, sondern Eigentümlichkeit des Feldes selbst, das sich nach der Kathode hin ausgleicht. Es fällt mir ein, dass man den Versuch vielleicht so anstellen könnte, dass man auch die Kathode nach derselben Zeichnung wie die Anode isoliert. Das Feld würde dann bei allen Abständen des Mittelleiters nahezu mit der gleichen Schärfe auf ihm erkennbar sein, da es nicht mehr der ausgleichenden Wirkung der Kathode unterliegt. Ich habe diesen Versuch nicht gemacht, aber er würde zweifelsohne gelingen. Ueberhaupt stellt nach meinen Erfahrungen die Zwischenelektrode ein vollkommen einwandfreies Mittel zur Messung des Stromverlaufes dar.

Herr Ingenieur Liebenow: Auf die letzten Bemerkungen des Herrn Vorredners möchte ich noch ein kurzes Wort sagen. Er hat gemeint, dass im allgemeinen die Stromverteilung in der Akkumulatorenplatte so vor sich gehe, dass man unten den schwächsten Strom habe. Dies würde in der That der Fall sein, wenn nicht die Säurekonzentration da eine viel grössere Rolle spielte. Diese ist namentlich bei hohen Platten unten stets grösser als oben und erhöht dort die E. M. K. Bei der Entladung wird daher die Platte gerade unten sehr viel Strom abgeben, und umgekehrt wird bei der Ladung oben der Strom stärker sein. Es gleicht sich dies natürlich aus; aber im allgemeinen ist bei der Entladung zunächst unten der Strom stärker als oben. Die Hauptungleichheit liegt also nicht im Voltverlust, sondern in dem Elektrolyten, in der Säurekonzentration und der dadurch bedingten höheren elektromotorischen Kraft an der betreffenden Stelle.

Herr Dr. Norden: Wir haben uns keinerlei Illusionen darüber hingegeben, mit dieser Methode allen praktischen Verhältnissen Rechnung tragen zu können. Es handelte sich in diesem Falle für uns nur darum, zu bestimmen, inwieweit der Voltverlust für die Stromverteilung in Betracht kommt.

Herr Prof. Dr. Foerster: Ich bin durch den Vortrag an eine Erscheinung erinnert worden, die ich auch jetzt noch nicht deuten kann. Es bezieht sich das auf die Stromverteilung an der Anode, und zwar bei löslichen Anoden mit Rührern. Man sollte glauben, dass die Anode an allen Teilen gleichmässig angegriffen würde. Das ist aber niemals der Fall, sondern sie wird stets am untersten Teile am stärksten angegriffen.

Nimmt man an, die Durchrührung wäre keine vollkommene, so müsste die Anode oben am stärksten angegriffen werden. Das ist nicht der Fall, sondern die Anode wird unten zuerst angegriffen, und wenn die Elektrode zum grössten Teile aufgelöst ist, ist der obere Teil noch fast unverändert. Dasselbe beobachtet man an den Kohlen; dieselben sind stets unten am meisten angegriffen, auch wenn man dafür sorgt, dass die Stromverteilung durch gute Zuführung des Elektrolyten möglichst gleichmässig ist. Ich habe dafür noch keine rechte Erklärung gefunden.

Herr Dr. Norden: Die Erklärung dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass dem Strom in den unteren Teilen der Zelle, da die Elektroden gewöhnlich nicht bis auf den Boden reichen, ein grösserer Flüssigkeitsquerschnitt, d. h. geringerer Widerstand geboten ist.

Präsident: Bevor wir schliessen, möchte ich noch Herrn Heraeus zu einer kurzen Mitteilung das Wort geben.

Herr Heraeus-Hanau: Herr Dr. Quincke hat in seinem Bericht über die Ausstellung erwähnt, dass bei der Carbiddarstellung zum Teil die Zuleitungen des Stromes aus Aluminium bestehen. Es sind in dieser Beziehung besonders in Amerika viele Versuche gemacht worden.

Die allgemeinere Einführung von Aluminiumleitungen scheiterte aber wohl daran, dass es bisher keine brauchbare Methode gab, das Aluminium in haltbarer Weise unter sich zu verbinden. Nun ist es uns gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, bei welchem wir das Aluminium verschweissen, so dass die Verbindung ohne Anwendung eines fremden Metalles geschieht. Die Rentabilität der Aluminiumleitungen kann wohl nicht in Frage kommen, da das Aluminium nur etwa 15% mehr kostet als Kupfer, die Leitungsfähigkeit ca. 60% des Kupfers und das spezifische Gewicht noch nicht ein Drittel desjenigen des Kupfers beträgt. Ich lasse hier einige Proben herumgehen für den Fall, dass der eine oder andere der Herren ein Interesse daran hat.

Präsident: Ich will unsere diesjährige Hauptversammlung nicht schliessen ohne ein Wort herzlichen Dankes in erster Linie an die Gesellschaft, die so treu ausgehalten hat, obwohl uns das Wetter nach aussen lockte. Ich danke ferner den Rednern für die knappe Form, in welcher sie ihre Reden abgefasst haben; endlich den betreffenden Herren für ihre Beteiligung an der Diskussion, sowie für die höchst loyale und kollegiale Form, in welcher dieselbe geführt wurde. Hiermit schliesse ich unsere siebente Hauptversammlung. (Lebhafter Beifall.)

DIE ELEKTRISCHEN BLEICHAPPARATE „SYSTEM HAAS UND OETTEL".

Von Dr. *Felix Oettel*-Radebeul.



In letzter Zeit ist die elektrische Bleicherei vielfach in Wort und Schrift erörtert worden, und zwar wurden dabei fast ausschliesslich die mit den bekannten Kellnerschen Apparaten erzielten Resultate beschrieben mit der Begründung, dass über andere Einrichtungen nichts Zuverlässiges in die Oeffentlichkeit gedrungen sei. Dies veranlasst mich, nachstehend einiges über die elektrischen Bleichapparate mitzuteilen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Elektrotechniker Max Haas konstruiert habe und die von der Firma Elektrizitätsgesellschaft Haas & Stahl, Aue i. S., hergestellt und vertrieben werden[1]).

Der erste Anstoss wurde gegeben durch die grosse Baumwollenweberei und -Bleicherei von S. Wolle in Aue, welche mit einem elektrischen Bleichapparat System Gebauer-Knöfler fortwährend Betriebsstörungen hatte. So lange er neu war, soll er zufriedenstellend funktioniert haben, aber nach einiger Zeit wurden die Platinbleche durchlöchert oder fielen aus ihrer Umrahmung heraus, und die Produktion sank beträchtlich. Ausserdem roch es im Arbeitsraum stets nach Chlor, und die Regulierung von 20 Hartgummihähnen war auch nicht gerade angenehm. Es galt nun, einen Apparat zu bauen, welcher, bei gleicher Leistungsfähigkeit wie der zu ersetzende, widerstandsfähiger war, wenig Aufsicht erforderte, völlig geruchlos arbeitete, sich mühelos reinigen liess, bei welchem man Ersatzteile rasch und ohne nennenswerte Betriebsstörung auswechseln konnte, und welcher sich — last not least — in Anschaffung und Unterhaltung möglichst billig stellte.

Es sei der oben genannten Firma S. Wolle auch an dieser Stelle noch besonders gedankt für ihre Liebenswürdigkeit, unsere Versuchsmodelle in ihrer Fabrik betriebsmässig zu benutzen und auch Interessenten die Besichtigung bei vollem Betriebe zu gestatten. Damit wurde uns Gelegenheit gegeben, alle Anforderungen der Bleichereitechnik kennen zu lernen und unsere Apparate den Bedürfnissen der Praxis anzupassen.

Als Schaltungsweise wurde von Anfang an das System der doppelpoligen Elektroden gewählt, weil dasselbe die grosse Annehmlichkeit bietet, dass man am ganzen Apparat nur zwei Kontakte in Ordnung zu halten hat. Diese Schaltungsweise, welche ich schon seit zwölf Jahren technisch verwende, gewinnt immer mehr die gebührende Beachtung und ist zur Zeit für elektrische Bleichapparate fast allgemein in Gebrauch; weiter darauf einzugehen ist daher

1) D. R.-P. Nr. 101296 und 114739.

überflüssig. Die negative Endelektrode besteht aus einer Bleiplatte, alle übrigen Elektroden sind aus Kohle, die nach einem besonderen Verfahren präpariert ist. Die positive Endelektrode wird von zwei dicken, vertikal eingesetzten Platten gebildet, die Zwischenelektrode aus 1 cm dicken Platten, welche quer in Vertikalnuten des Apparates eingeschoben werden, eine auf die andere, bis die zur Stromdichte $D = 1000$ A/qm nötige Elektrodenfläche erreicht ist. Beim Modell *N* z. B. für eine Stromstärke von 60 Amp. besteht jede Zwischenwand aus

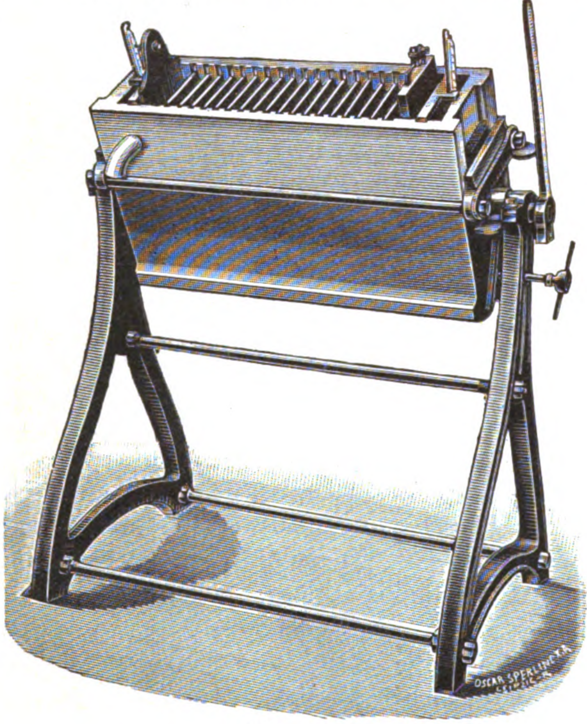


Fig. 122.

fünf aufeinander gesetzten Platten von 6 × 20 cm Grösse. Die Zwischenelektroden füllen nicht die ganze Höhe des Apparates aus, sondern jede Plattengruppe ruht auf einem nichtleitenden Steg und wird von einem ebensolchen über das Flüssigkeitsniveau hinaus verlängert. Diese gesetzlich geschützte Anordnung hat einen doppelten Zweck: einmal wird am Boden jeder Kammer ein toter Raum gebildet, in welchem sich abgefallene gröbere Kohleteile, ja sogar Bruchstücke zu weit aufgearbeiteter Elektroden, ohne Schaden bis zur nächsten Reinigung des Apparates ansammeln können, dann aber auch werden die Elektroden völlig unter dem Flüssigkeitsspiegel gehalten, so dass selbst diejenigen Chlorblasen, welche sich am obersten Teil derselben entwickeln, erst noch einen Weg durch die Flüssigkeit zurücklegen müssen, ehe sie in die Luft entweichen können, d. h. sie werden völlig absorbiert, und der Apparat arbeitet ganz geruchlos, ohne alle Belästigung durch Chlor[1]).

Die als Elektrode benutzte Kochsalzlösung wird in einer Stärke von 6° Bé. in die erste Kammer eingeführt und durchläuft sämtliche Kammern in vertikalem Schlangenweg, indem sie das eine Mal unter, das andere Mal über einer Zwischenwand in die nächste Kammer tritt. Aus der letzten Kammer läuft sie als fertige Bleichlauge in ein Sammelgefäss, wo sie eventuell kleine Unreinigkeiten absetzt, um dann ihrer weiteren Verwendung zugeführt zu werden. Am Einlauf und am Auslauf befindet sich je ein Thermometer zur Beurteilung des Gehaltes der erzielten Bleichlauge. Während die Lauge den Apparat durchfliesst, wird sie nämlich nicht nur chemisch verändert, sondern auch erwärmt; erfahrungsgemäss entspricht einem gewissen Hypochloritgehalte, welchen die Salzlösung während des Durchflusses erworben hat, eine bestimmte Temperaturzunahme, so dass man den richtigen Laugendurchfluss einfach nach der Differenz der beiden Thermometerstände einstellen und regulieren kann. (Zur genauen Prüfung wird jedem Apparat eine kleine Titriereinrichtung mitgeliefert.)

Die nebenstehende Fig. 122 zeigt den Apparat in der Ansicht.

Wie man bemerkt, ist er drehbar in einem eisernen Gestell gelagert. Macht sich eine Reinigung von angesammeltem Schlamm nötig, so dreht man den Apparat mittels des auf der rechten Seite der Abbildung sichtbaren Hebels nach Zurückziehen des Vorsteckers aus seiner vertikalen Lage um reichlich 90°, spült mit

1) Bei der erstmaligen Benutzung neuer Elektroden tritt allerdings ein Chlorgeruch auf, wenn zur Lauge Salz benutzt wird, welches mit Petroleum denaturiert ist. Es saugen nämlich die trockenen Elektroden beim Füllen des Apparates an ihrer Oberfläche ein dünnes Oelhäutchen an, was zur Folge hat, dass sich das Chlor nicht in feinen leichtlöslichen Bläschen abscheidet, sondern vereinzelte, grössere Gasblasen bildet, die zum Teil, ohne absorbiert zu werden, in die Luft entweichen. Nach etwa einer Stunde ist das Häutchen abgespült, und der Chlorgeruch verschwindet. Einmal durchfeuchtete Elektroden nehmen kein Oel wieder an.

einem Wasserstrahl die einzelnen Kammern aus, dreht ihn wieder zurück, und die Arbeit kann von neuem beginnen. Diese bequeme Reinigung ohne irgend welches Auseinandernehmen des Apparates hat sich sehr gut bewährt.

Sind Elektroden schadhaft geworden, so wird die betreffende Wand herausgezogen, die neuen Elektroden eingeschoben, und der Schaden ist geheilt. Da die präparierten Kohlenelektroden bei täglicher Benutzung etwa ein halbes Jahr aushalten — richtige Behandlung vorausgesetzt —, so kommt das Auswechseln nicht oft vor, bildet auch weder eine nennenswerte Betriebsstörung, noch grössere Unkosten, da Ersatzplatten zu billigstem Preise abgegeben werden.

Eine Unannehmlichkeit, mit der man zuweilen bei elektrischen Bleichapparaten zu rechnen hat, bildet die Ablagerung von Kalk auf den Kathoden. Ein ganz dünner Anflug von Kalk ist mehr förderlich als schädlich, weil er die Reduktion des Hypochlorits verhindert[1]), wird der Ueberzug jedoch stärker, so erhöht er den inneren Widerstand des Apparates und bedingt durch die grössere Erwärmung der Lauge einen geringeren Nutzeffekt und raschere Zerstörung der Elektroden. Man verwende daher nur möglichst kalkfreies Kochsalz und weiches Wasser, oder setze, wenn sich diese Anforderungen nicht erfüllen lassen, beim Auflösen des Salzes die dem Kalkgehalt von Salz und Wasser entsprechende Menge Soda zu. Schwächere Kalküberzüge beseitigt man durch Vertauschen der Endelektroden, wodurch im ganzen Apparat ein Polwechsel herbeigeführt wird und der Kalk zum Teil abfällt, zum Teil sich löst; dickere Ueberzüge lassen sich nur entfernen, indem man die Elektroden herauszieht, mit Salzsäure reinigt und gut wässert. Derartige extreme Fälle sind bisher nur wenige beobachtet worden und können auch, wie angegeben, leicht vermieden werden; in den seit vier Jahren in Aue arbeitenden Apparaten sind z. B. nie Kalkkrusten aufgetreten.

Der beschriebene Apparat wird, den verlangten Leistungen entsprechend, für die verschiedensten Stromstärken und Spannungen ausgeführt. Die gewünschten Spannungen sind meist 65, 110, 120 Volt, weil der Anschluss vielfach an vorhandene Lichtmaschinen erfolgt. Es sind bisher weit über 100 Stück in Betrieb in Bleichereien von baumwollenen und leinenen Stoffen, Garn, Cops, Kreuzspulen, Kardenbändern, Gardinen, Waschanstalten etc. Ein vielfach ausgeführtes Modell liefert in zehnstündigem Betrieb 3 cbm Lauge mit 3 g bleichendem Chlor pro Liter, zusammen also 9 kg Chlor, mit einem Stromverbrauch von 45 Amp. und 110 Volt (bei abgenutzten Elektroden erhöht sich der Konsum auf 50 Amp. und 110 Volt). Mithin stellt sich für die angegebene Konzentration der Kraftverbrauch pro Kilogramm bleichendes Chlor auf 7,5 (bezw. 8,3) PS-St. Die benutzte Salzlauge ist 4 bis 6° Bé. stark.

Es ist der reine Zufall, dass der erste Apparat für eine Lauge von 3 g bleichendem Chlor pro Liter verlangt wurde und das für diese Leistung ausgearbeitete Modell rasch Anklang fand. Stärkere Laugen kamen damals (1895) nicht in Frage, wurden sie doch meist noch sehr verdünnt, zum Teil herab auf 0,1 g. Allmählich aber stellte man höhere Anforderungen, es wurden neue Bleichereiprozesse ausgearbeitet, neue Stoffe sollten gebleicht werden, die wesentlich schwieriger zu behandeln sind als Baumwolle, kurz, der Gehalt der Bleichlaugen sollte auf 5 bis 8 g, ja sogar 10 g erhöht werden. Der nächstliegende Gedanke, die Lauge einfach langsamer durch den Apparat fliessen zu lassen, ist undurchführbar, da hierbei infolge der grösseren Erwärmung der Lauge sich statt Hypochlorit vorwiegend Chlorat bildet, und zwar, wie schon erwähnt, unter starker Abnutzung der Kohleelektroden. Wie ich bereits 1894 gezeigt habe, sind die günstigsten Bedingungen für die Hypochloritbildung hohe Stromdichte und niedere Temperatur, hinzufügen möchte ich jetzt noch: genügende Salzkonzentration. Von einer Erhöhung der Stromdichte über 1000 A/qm hinaus wurde vorläufig in Rücksicht auf das Elektrodenmaterial abgesehen und zunächst nur mit Kühlung gearbeitet. Die Salzlauge wurde auf 8° Bé. verstärkt und durch zwei Apparate geschickt unter Zwischenschaltung einer Kühleinrichtung. Sie trat in den ersten Apparat mit 7° C. ein, verliess ihn mit 29° C., wurde auf 13° abgekühlt und verliess den zweiten Apparat mit 36° und einem

1) Vergl. Foerster und Bischoff, Zeitschrift für Elektrochemie IV, 466, sowie Oettel, ibid. V, 1.

Gehalt von 6,2 g bleichendem Chlor pro Liter. Bei dieser Konzentration wurden pro Kilo bleichendes Chlor 11,7, ein anderes Mal 12,0 PS-St. verbraucht. Das Resultat war noch nicht befriedigend, es zeigte sich die Unmöglichkeit, bei einmaligem Durchlauf durch die Apparatur die erforderliche niedrige Temperatur beizubehalten. Kellner arbeitet so, dass er mittels einer Rotationspumpe die Lauge aus einem gekühlten Vorratsgefäss so oft durch den Apparat treibt, bis die gewünschte Anreicherung erzielt ist. Die Anwendung einer Pumpe bringt aber verschiedene Unannehmlichkeiten mit sich, besonders lassen die Dichtungen stets zu wünschen übrig, es muss ferner Transmission zum Apparat gelegt werden, und dieser ist nicht mehr so bescheiden in der Wahl seines Standortes.

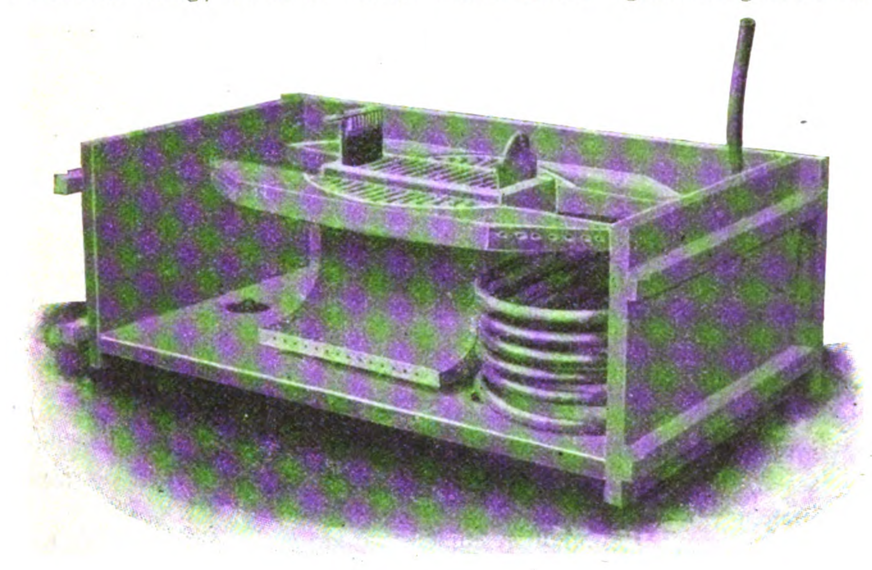


Fig. 123.

Es wurde daher ein ganz anderes Prinzip zu Hilfe genommen, um dem Apparat stetig gekühlte Lauge zuzuführen, ohne irgend welche äussere mechanische Kraft; wir benutzen nämlich den bei der Elektrolyse entwickelten Wasserstoff, um völlig automatisch, ohne Regulierung, ohne Wartung, ohne alle Kosten die beständig gekühlte Lauge durch den Elektrolyseur zu führen. Die neue Anordnung (D. R.-P. 114739) ist im Prinzip folgendermaassen eingerichtet. Der eigentliche kastenförmige Elektrolyseur, welcher im Aufbau der Elektroden ganz dem früher beschriebenen entspricht, ist völlig in das Vorratsgefäss für die Lauge eingebaut. Die einzelnen Kammern sind gegeneinander abgeschlossen, haben aber am Boden eine Oeffnung, durch welche der Inhalt jeder Kammer mit der Füllung des äusseren Vorratsbehälters kommuniziert. In der Nähe des oberen Randes hat ausserdem jede Kammer ein Ueberlaufrohr, welches ebenfalls in den Laugenbehälter mündet. Der letztere wird soweit mit Salzlauge gefüllt, bis diese innerhalb und ausserhalb des Elektrolyseurs die Ueberlaufrohre erreicht. Stellt man jetzt den Strom an, so steigt unter heftigem Aufschäumen die Flüssigkeit in den Kammern und läuft durch die Rohre konstant über, unter gleichzeitigem Nachsaugen frischer Lauge durch die Bodenöffnung. Der Vorratsbehälter und die Kammern bilden ein System kommunizierender Gefässe, wobei sich im ersteren eine massive Laugensäule befindet, während die letzteren ein Gemisch von Lauge und Wasserstoffblasen enthalten. Da dieses natürlich spezifisch leichter ist, so will sich zur Erzielung des Gleichgewichtes in den Kammern eine höhere Säule einstellen, die sich aber infolge der Ueberlaufrohre nicht halten kann. So lange sich also lebhaft Wasserstoff entwickelt, herrscht nie hydrostatisches Gleichgewicht, sondern die Lauge wird sehr lebhaft durch die Kammern des Elektrolyseurs hindurchgetrieben. An den mitgerissenen feinen Wasserstoffbläschen erkennt man auf weite Strecken die lebhafte Laugenbewegung und Mischung im Vorratsgefäss, welche noch dadurch unterstützt wird, dass der Auslauf an Orte dirigiert wird, welche möglichst abgelegen sind vom Einlauf. Thatsächlich herrschen während der ganzen Arbeitsdauer an den verschiedensten Stellen des Behälters nur geringe Verschiedenheiten im Gehalt, ein Beweis für die vorzügliche Wirksamkeit der Anordnung. Im Laugenbehälter liegt ferner noch eine Kühlschlange, welche die Temperatur der Lauge

unter 24° C. hält. Da das Kühlwasser völlig rein bleibt, für jede Verwendung brauchbar, und alle Betriebe, welche Bleichapparate brauchen, auch einen grösseren Wasserkonsum haben, so reduzieren sich die Kosten für die Kühlung auf den Anschaffungswert der Bleischlange. Fig. 123 zeigt die neue Ausführungsform für starke Laugen. (Die Kühlschlange wird in Wirklichkeit etwas anders angeordnet.)

Mit den ersten Exemplaren der neuen Apparate wurde in zehnstündigem Betrieb bei durchschnittlich 68 Amp. Stromverbrauch 8,4 kg Chlor erzielt in Form einer Lauge von 10,6 g Gehalt pro Liter, dabei belief sich der Kraftbedarf pro Kilogramm Chlor bei einer Konzentration von 3,0 g auf 5,4 PS-St., bei der Endkonzentration von 10,6 g auf 12,3 PS-St. (Bekanntlich wird die Hypochloritbildung bei steigendem Gehalt immer ungünstiger, weil die durch Reduktion, Wasserzersetzung und Chloratbildung bedingten Verluste immer grösser werden. Dieselbe Menge Chlor muss sich naturgemäss bei einer Konzentration von 3 g pro Liter im Kraftbedarf billiger stellen, als bei 6 g, und hier wieder noch nicht so teuer, als bei 10 g oder noch höheren Stärken.)

Die Ergebnisse schnellten ganz bedeutend in die Höhe, als es gelang, einen Fehler aufzufinden, welcher sich vorher immer der Wahrnehmung entzogen hatte. Die nachfolgende Tabelle I habe ich bei meinem letzten Aufenthalt in Aue selbst aufgenommen an einem Apparat, welcher gerade versandtfertig in der Fabrik stand.

Tabelle I.

Konstanten des Apparates: 28 Kammern, 60 A., 115 V. Lauge: 840 Liter Kochsalzlösung von 15° Bé.

Stunden	°C.	A.	V.	PS-St.	Bleich. Chlor		Strom-ausbeute %	PS-St. pro 1 kg *Cl.*
					g pro Liter	Gesamtmenge kg		
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	**4,48**
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	**5,07**
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	**5,90**
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	**6,26**
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	**6,60**
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	**6,64**
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	**7,25**
8	23	61	117	78,1	12,30	10,32	56,7	**7,56**
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	**7,82**
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	**8,11**

Um den Einfluss der Salzkonzentration zu zeigen, seien noch die Resultate mitgeteilt, welche mit einem andern Apparat der gleichen Type erzielt wurden: a) mit Lauge von 10° Bé., b) mit Lauge von 15° Bé., in beiden Fällen nach zehnstündiger Betriebsdauer.

Tabelle II.

	A.	V.	PS-St	Bleich. Chlor		Strom-ausbeute %	PS-St. pro 1 kg *Cl.*
				g pro Liter	Gesamtmenge kg		
a)	40	110	60	8,97	6,73	44,7	**8,9**
b)	50	110	75	14,3	10,73	57,3	**7,0**

Wie man sieht, hat der Apparat mit der stärkeren Salzlauge infolge des verminderten inneren Widerstandes mehr Strom verbraucht, dafür aber in höherem Verhältnis Chlor produziert. Der Kraftverbrauch steigerte sich im Verhältnis 100 : 125, die Chlorproduktion aber wie 100 : 160! Wo der Salzpreis nicht geradezu abnorm hoch ist, wird man viel vorteilhafter arbeiten, wenn man mit stärkerer Salzlauge eine hohe Hypochloritkonzentration erzielt und die Lauge hinterher auf den gewünschten Gehalt verdünnt. Im übrigen ist es für die Rentabilität einer Anlage doch auch sehr von Bedeutung, ob man mit einem und demselben Apparat in gleicher Arbeitszeit, und noch dazu unter günstigerem Kraftkonsum, 10,7 kg oder nur 6,7 kg Chlor herstellen kann.

Allgemein gültige Zahlen für die Kosten von 1 kg bleichendem Chlor lassen sich schwer angeben, weil die Preise für Salz und Kraft überall verschieden sind. An dem einen Ort wird man billiger arbeiten, wenn man das Salz schont und lieber Kraft opfert, am anderen ist wieder die Kraft das wertvollere Moment, und der Salzkonsum kommt weniger in Frage. Zur Beurteilung der Anlagekosten sei bemerkt, dass der Preis für die Apparate, auf welche sich die angeführten Tabellen beziehen, 2500 Mk. beträgt, demnach bedeutend niedriger ist als der von Platinapparaten. Uebrigens steht nichts im Wege, auf speziellen Wunsch auch Platinelektroden einzubauen.

Die Gestehungskosten für das Chlor setzen sich aus drei Posten zusammen: der Amortisationsquote und den Kosten für Salz und Kraft. Besonderer Arbeitslohn wird weniger in Frage

kommen, weil die Wartung der Apparate eine so geringfügige ist, dass sie meist nebenher besorgt wird. Da nun die ersten beiden Summanden eine fallende Tendenz haben, je mehr aktives Chlor aus einer Lauge gewonnen wird, der dritte Summand jedoch steigende Tendenz infolge der abnehmenden Ausnutzung der Kraft, so folgt, dass sich für jeden Ort eine bestimmte günstigste Konzentration der Bleichlauge ergiebt.

Zum Schluss mag noch eine Tabelle über die Leistung eines grossen Kellnerschen Apparates, aufgenommen in der Zellstofffabrik Waldhof, angeführt werden. Diese Tabelle ist zu Reklamezwecken verteilt worden, ihre Angaben müssen daher wohl als günstige angesehen worden sein. Ich habe nur die letzte Spalte „Pferdekraftstunden pro 1 kg bleichendes Chlor" dazu berechnet und angefügt. Als Konstanten des Apparates folgen aus der Tabelle: 20 Kammern, 275 A., 112 V.

Vergleicht man die Tabellen III und I, so sieht man, dass für gleiche Konzentrationen an bleichendem Chlor unser Apparat sowohl in Bezug auf Stromausbeute, als auch besonders in Bezug auf die Kraftausbeute günstiger arbeitet. Der höhere Salzaufwand wird, wie man leicht nachrechnen kann, schon durch den geringeren Kraftverbrauch mehr als ausgeglichen, ganz abgesehen von den geringeren Anlagekosten.

Tabelle III.
Bleichapparat von Kellner. 2835 Liter Kochsalzlösung von 10%.

Zeit	°C.	V.	A.-St.	PS-St.	Aktives Chlor			% Stromausbeute	PS.-St. pro 1 kg *Cl*
h m					g pro Liter	kg erzeugt	kg berechnet		
6,37	16	113	—	—	—	—	—	—	—
8,00	22	111	405,8	61,7	3,09	8,75	10,73	87,5	**7,06**
9,00	23	113	696,5	106	5,02	14,24	18,42	77,3	**7,44**
10,15	23	112,8	1069	163	6,85	19,42	28,28	68,6	**8,40**
11,32	23	113	1364	208,6	7,99	22,65	36,08	62,7	**9,2**
12,30	23	112	1641	251	9,30	26,36	43,41	60,7	**9,53**
1,30	23	112	1923	293,8	10,44	29,60	50,89	58,16	**9,95**
2,32	23	111,5	2213	337,6	11,36	32,20	58,54	55,0	**10,47**
3,30	23 2	112	2479	377,9	12,07	34,22	65,58	52,1	**11,0**
4,30	23,6	111,5	2753	419,4	12,78	36,23	72,84	49,7	**11,56**
5,30	23,2	111,5	3026	460	12,96	36,74	80,06	45,9	**12,53**

Die erreichbaren hohen Chlorkonzentrationen stellen die Möglichkeit in Aussicht, den Apparat nunmehr auch in der Papierfabrikation einzuführen.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DES BENZIDINS.

Von *Walther Löb*.

(Mitteilung aus dem Bonner Universitätslaboratorium.)


ie in dieser Arbeit niedergelegten Untersuchungen behandeln im wesentlichen das Problem einer elektrolytischen Benzidindarstellung. Es war von besonderem Interesse, für diesen chemisch recht genau untersuchten Prozess die speziellen Eigenschaften des elektrischen Stromes anzuwenden, welche der elektrischen Energieform als der vielseitigsten und wandelfähigsten unter allen zur Auslösung chemischer Vorgänge in Frage kommenden Energiearten die hervorragendste Stelle einräumen. So ergab sich im Laufe der Arbeit für den bekannten Reduktionsprozess eine Reihe neuer Gesichtspunkte, welche im Verein mit Beobachtungen[1]) über die zweckmässigsten elektrischen Versuchsbedingungen zu einer ergiebigen Darstellungsmethode des Benzidins führten. Dieselbe ist in den prinzipiellen Grundlagen durchgearbeitet, bedarf aber bezüglich einzelner praktischen Vervollkommnungen noch ergänzender Versuche, welche bereits in Angriff genommen sind.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. XXXIV, S. 641.

Theoretischer Teil.

Bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols ist es, wie von Haber[1]) nachgewiesen, durch Wahl begrenzter Kathodenpotentiale unter Anwendung unangreifbarer Elektroden möglich, die Reduktion auf bestimmte Phasen zu beschränken. Inwieweit dieser Weg für die Reduktion des Nitrobenzols als synthetische Methode von Nutzen ist, lässt sich heute noch nicht absehen. Jedenfalls erfordern die empfindlichen Phasen, wie das Phenylhydroxylamin und das Nitrosobenzol die Beobachtung einer ganzen Reihe von Faktoren, so dass zur Zeit

1) Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. IV, S. 506.



die chemische Synthese dem elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung dieser Substanzen weit überlegen ist. Für die beständigeren Reduktionsprodukte, das Azoxybenzol, das Azobenzol und das Hydrazobenzol, darf man — wenigstens bezüglich der beiden letzteren — dem schönen Elbsschen[1]) elektrolytischen Verfahren zweifellos vor dem rein chemischen den Vorzug geben. Ebenso verlaufen eine Reihe früher von mir[2]) veröffentlichter Synthesen glatt und einfach mit Hilfe des elektrischen Stromes, bei denen chemische Verfahren gar nicht oder nur schwierig zum Ziele führen.

Im folgenden berichte ich über Versuche, die eine direkte Elektrosynthese des Benzidins bezwecken ohne die vorhergehende Darstellung des Hydrazobenzols.

Die Gesichtspunkte, welche einen derartigen Versuch veranlassten, sind die folgenden.

Bekanntlich wird bei der Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin — sei ersteres nun chemisch oder elektrolytisch dargestellt — stets die gesamte Menge des Hydrazobenzols der Einwirkung der Säure unterworfen. Dies geschieht gewöhnlich in der Wärme mittels Salzsäure oder Schwefelsäure, und der Effekt dieser Reaktion ist die gleichzeitige Entstehung von Diphenylinsalz und Benzidinsalz. Es war daher von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise die Umlagerung modifiziert wird, wenn nicht das gesamte Hydrazobenzol auf einmal zur Reaktion kommt, sondern wenn das nach und nach durch die Reduktion mit kontrollierbarer Geschwindigkeit gebildete Hydrazobenzol durch einen verhältnismässig grossen Ueberschuss an Säure beschlagnahmt wird. Da diese Umlagerung einer sehr verdünnten Hydrazobenzollösung, wie sie trotz stetiger Neubildung durch den Strom durch die sofortige Bethätigung der Säure sich bildet, bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, so war die Aussicht vorhanden, die durch erhöhte Temperatur begünstigte Diphenilinbildung stärker in den Hintergrund zu drängen, als es bisher der Fall war. Durch die Verwendung der Schwefelsäure scheidet sich das Benzidin gleich nach seiner Bildung als unlösliches Sulfat aus der Flüssigkeit aus und entgeht so dem Einfluss weiterer Reduktion oder Kondensation. Dass Nitrobenzol in saurer Lösung bei der elektrolytischen Reduktion direkt Benzidin zu liefern vermag, ist zuerst von Häussermann[1]), später unter Wahl anderer Bedingungen von mir nachgewiesen[2]) worden.

Eine Bestätigung der Beobachtung Häussermanns hat Haber[3]) gleichzeitig mit der Klarlegung der Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-saurer Lösung gegeben. Das von dem genannten Forscher aufgestellte Reduktionsschema erklärt die experimentellen Befunde vollständig.

Danach ist es klar, dass zur Erzielung einer bestimmten Reduktionsphase die konkurrierenden Vorgänge möglichst durch Wahl geeigneter Bedingungen ausgeschlossen werden müssen. Die in saurer Lösung im Vordergrunde stehende Reaktion, welche die Durchführung bis zum Hydrazobenzol und damit die Benzidinbildung hindert, ist die Bildung des Phenylhydroxylamins, das in alkoholisch-saurer Lösung teils zu Amidophenol, bezw. dessen Aether umgelagert, teils zu Anilin reduziert wird. Das Azoxybenzol, welches sich durch Kondensation von Phenylhydroxylamin mit der ersten Reduktionsstufe, dem Nitrosobenzol, bildet, ist hingegen der Ausgangspunkt der Benzidinbildung in saurer Lösung. Der letzte Vorgang muss daher auf Kosten des ersten in den Vordergrund gedrängt werden. Das ist nur dadurch zu erreichen, dass man Bedingungen schafft, unter denen die Geschwindigkeit der Azoxybenzolbildung grösser ist als die Umlagerungsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins.

Nun ist, wie bereits Haber[3]) beobachtet hat, die Vereinigungsgeschwindigkeit von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin in saurer Lösung eine nur mässig grosse, so dass das letztere leicht der Wirkung der Säure in erheblichem Maasse anheimfällt. Wählt man die Säurelösung konzentrierter, so steigert man gleichzeitig die Umlagerungsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins, bei schwacher Säurekonzentration hingegen wird ein grösserer Anteil des

1) Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. V, S. 108 (mit Kopp).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. II, S. 529; IV, S. 428; V, S. 456.

1) Chemiker-Zeitung, Bd. XVII, S. 129.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. III, S. 471; Chem. Berichte Bd. XXIX, S. 1894.

3) Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. IV, S. 510.

Phenylhydroxylamins zu Anilin reduziert, ohne dass die Azoxybenzolbildung in den Vordergrund tritt.

Um eine elektrolytische Benzidindarstellung durchzuführen, müssen unter allen Umständen diejenigen Phasen glatt und möglichst ohne Nebenprodukte entstehen, welche den Ausgangspunkt der Hydrazophase bilden. Das ist ausser dem Azoxybenzol noch das Azobenzol. Letzteres entsteht in saurer Lösung in untergeordnetem Maasse und ist wahrscheinlich häufig nur das Oxydationsprodukt von Hydrazobenzol, welches aus dem Azoxybenzol sich gebildet hat.

Diese Darlegungen genügen, um auf die Aussichtslosigkeit hinzuweisen, durch direkte Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung Benzidin in guter Ausbeute und durch ein einfaches Verfahren zu gewinnen. Meine früheren Versuche[1]) über Reduktion des Nitrobenzols in essigsaurer oder ameisensaurer Lösung scheinen zwar günstige Kondensationsbedingungen für Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol zu enthalten, wie die Benzidinausbeuten beweisen; jedoch macht die Wahl der konzentrierten Säuren, sowie das Auftreten gefärbter Nebenprodukte das Verfahren zu einem den chemischen Methoden gegenüber komplizierten.

Nun ist bereits von verschiedenen Forschern nachgewiesen worden, dass in alkalischer Lösung mit guten Ausbeuten das Azobenzol elektrolytisch dargestellt werden kann, welches bei weiterer Reduktion in Hydrazobenzol überführbar ist. Es war nun die Frage, ob Azobenzol in saurer Reduktion sich bei Wahl geeigneter Bedingungen glatt in Benzidin überführen liess, indem die Konzentration der Säure die Umlagerungsgeschwindigkeit des aus dem Azobenzol entstehenden Hydrazobenzols so richtet, dass eine Spaltung und Reduktion zu Anilin ausgeschlossen bleibt.

Bei der Wahl des Azobenzols als Ausgangspunkt einer Reduktion in saurer Lösung sind natürlich alle Umlagerungsprodukte des Phenylhydroxylamins vermieden. Diese Gesichtspunkte präzisierten die Aufgabe einer elektrolytischen Benzidinsynthese dahin, die Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol in Alkali- oder Alkalisalzlösung durchzuführen und nach Erreichung dieser Phase durch Ansäuern der Lösung die Bedingungen herzustellen, welche bei der weiteren Reduktion durch den elektrischen Strom sogleich Benzidin, bezw. Benzidinsalz liefern.

Es ist kein Zweifel, dass das Azoxybenzol ebenso wie das Azobenzol als Ausgangspunkt der sauren Reduktion gewählt werden kann, wenn es gelingt, das Azoxybenzol ebenso bequem und sicher elektrolytisch darzustellen, wie das Azobenzol. Der Lösung dieser Frage ist eine Anzahl Versuche gewidmet, welche zeigen, dass man thatsächlich mit Leichtigkeit Azoxybenzol elektrolytisch darstellen kann, ohne dass ein Uebergang zum Azobenzol stattfindet. Dieses Ergebnis ist insofern wesentlich, als das Azobenzol nach **Habers** und **Bambergers** Untersuchungen kein direktes Reduktionsprodukt des Azoxybenzols ist, sondern durch Kondensation von Hydrazobenzol, dem direkten Reduktionsprodukt des Azoxybenzols, mit Nitrobenzol oder Nitrosobenzol entsteht.

Freilich ist es wahrscheinlich, dass häufig die Vereinigung zweier Phenylhydroxylaminmoleküle unter Wasseraustritt zur Azophase führt; jedoch steht dieser Vorgang bei der alkalischen Reduktion des Nitrobenzols nicht im Vordergrund, da stets Azoxybenzol als primäres Reduktionsprodukt bei den gewählten Verhältnissen auftritt. Ich möchte aber ausdrücklich betonen, dass diese Schlüsse immer nur für die gewählten Versuchsbedingungen gültig sind; einige Beobachtungen sprechen zweifellos dafür, dass die direkte Azobenzolbildung aus Phenylhydroxylamin unter Umständen so maassgebend ist, dass Azoxybenzol auch intermediär überhaupt nicht auftritt.

Die Reduktionsvorgänge, welche im experimentellen Teil behandelt werden, lassen sich auf folgende Schemata bringen:

Alkalische Reduktion I:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5NO_2 \\ \downarrow \\ C_6H_5NO \\ \downarrow \\ C_6H_5NHOH \end{array}\right\} \rightarrow C_6H_5N - NC_6H_5 \ (\backslash O /)$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5NH - HNC_6H_5$$

$$\swarrow$$

$$C_6H_5N = NC_6H_5.$$

(Seitenpfeil von $C_6H_5NO_2$ / C_6H_5NO direkt zu $C_6H_5N = NC_6H_5$.)

1) Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. III, S. 471.

Alkalische Reduktion II:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH$$
$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5N - NC_6H_5 \text{ (}\backslash O/\text{)}$$

Saure Reduktion I:

$$C_6H_5N = NC_6H_5 \rightarrow NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4NH_2.$$

Saure Reduktion II:

$$C_6H_5N - NC_6H_5 \text{ (}\backslash O/\text{)} \rightarrow NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2.$$

Welcher von den beiden Prozessen der geeignetere ist, konnte nur der Versuch entscheiden, da die Stromausbeuten und die Stoffausbeuten sich nicht voraussehen liessen. Die ganze Aufgabe zerfällt in einen elektrischen Teil und einen chemischen. Als den ersten bezeichne ich die Untersuchung der Bedeutung von Elektrodenmaterial u. s. w. für die Ausnutzung der Stromenergie; die bezüglichen Versuche sind, wie erwähnt, ausführlicher an anderer Stelle mitgeteilt. Der chemische Teil betrifft die zweckmässigsten Konzentrationsverhältnisse in ihren Einflüssen auf Umlagerungsgeschwindigkeit gegenüber der elektrisch geregelten Reduktionsgeschwindigkeit, sowie die unter den verschiedenen Bedingungen erzielten Stoffausbeuten.

Der experimentelle Teil umfasst folgende Punkte:

1. Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung zu Benzidin.
2. Reduktion des Azobenzols zu Benzidin.
3. Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol und Benzidin.
4. Reduktion des Nitrobenzols zu Azoxybenzol.
5. Reduktion des Azoxybenzols zu Benzidin.

Experimenteller Teil.

1. Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung zu Benzidin.

Häussermann[1]) hat, wie bereits erwähnt, zuerst nachgewiesen, dass bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung Benzidin als Hauptprodukt neben Anilin und Azoxybenzol auftritt, wobei nicht näher untersuchte Körper später von Haber[1]) als *p*-Amidophenol und *p*-Phenitidin charakterisiert wurden. Vor längerer Zeit habe ich[2]) gezeigt, dass auch in alkoholisch-salzsaurer Lösung Benzidin sich bildet, während bei Suspension des Nitrobenzols in wässeriger, rauchender Salzsäure *o*- und *p*-Chloranilin, aber kein Benzidin entsteht. Die Versuche[3]) in ameisensaurer und essigsaurer Lösung, in der Absicht, Amidocarbonsäuren elektrolytisch darzustellen, unternommen, ergaben gleichfalls als Hauptprodukte die Benzidinsalze. Die im folgenden beschriebenen Versuche erstrecken sich lediglich auf alkoholisch-schwefelsaure Lösungen, welche allein für eine praktisch durchführbare Methode in Betrachtung kamen.

Bevor ich zur Beschreibung der Versuche übergehe, sei kurz die Versuchsanordnung skizziert, die bei diesen und allen folgenden Versuchen zur Verwendung kam.

Die Kathodenflüssigkeit wurde in porösen Thoncylindern von wechselnden Dimensionen der reduzierenden Wirkung des Stromes ausgesetzt. Der Thoncylinder wurde durch einen drei- oder vierfach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen. In die mittlere Durchbohrung wurde ein luftdicht schliessender Rührer[4]) eingesetzt, eine der seitlichen Durchbohrungen diente der Stromzuführung der Kathode, eine zweite dem Abzug des entweichenden Wasserstoffs und die letzte schliesslich dem Thermometer. Wurde die Kathode selbst als luftdichter Rührer benutzt, so genügten drei Durchbohrungen; die etwa vorhandene vierte wurde verschlossen. Für die verschiedenen Elektrodenmaterialien waren Variationen in den Anordnungen wünschenswert. Feste oder drahtförmige Metallelektroden wurden an einem Draht von gleichem Metalle durch Löten oder festes Umwickeln leitend befestigt, der Draht in ein dünnes Glasrohr eingeschmolzen und durch Quecksilber in bekannter Weise der Kontakt vermittelt. Als Kohlenelektroden wurden runde Retortenkohlenstifte benutzt, die nach oben sich so weit ver-

1) Chemiker-Ztg., Bd. XVII, S. 129.

1) Ztschr. f. Elektrochemie, Bd. IV, S. 511.
2) Chem. Berichte, Bd. XXIX, S. 1894.
3) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. III, S. 471.
4) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. VII, S. 117.

jüngten, dass sie luftdicht durch die Durchbohrung des Gummipfropfens geführt werden konnten.

Für Quecksilberelektroden wurde in den Boden des Thoncylinders ein Loch gebohrt, das mit einem durchbohrten Gummipfropfen verschlossen wurde; die Durchbohrung nahm ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr auf, welches im Gummipfropfen in der Höhe von dessen oberer Seite endete, während das andere Ende ungefähr mit dem Rande des Thoncylinders abschnitt. Das Quecksilber wurde so weit in den Thoncylinder gefüllt, dass der Boden desselben vollständig bedeckt war, die Stromzuführung vermittelte ein Platindraht, welcher in das Quecksilber des Glasrohres tauchte (s. Figur 124). In der Zeichnung nimmt die mittlere Durchbohrung den luftdicht schliessenden Rührer auf.

Der entweichende Wasserstoff wurde in einen Messcylinder geleitet und aus der Angabe eines im Stromkreis befindlichen Knallgasvoltameters die Stromausbeute berechnet. Der Thoncylinder wurde, befestigt an einem stabilen Stativ, wie es bei der starken Rührung erforderlich ist, in ein weites, starkwandiges Glasgefäss mit der Anodenflüssigkeit und der Anode getaucht. Die spezielleren Angaben finden sich bei den einzelnen Versuchen.

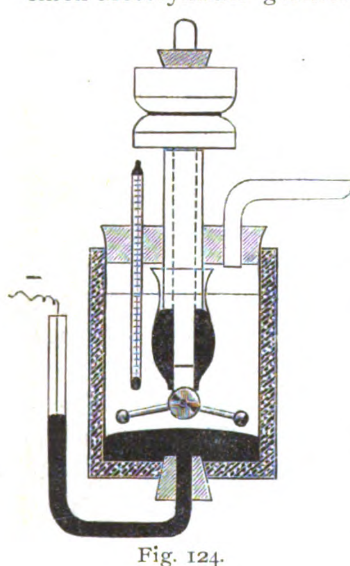


Fig. 124.

Die ersten Versuche wurden mit einer Kathode aus Nickeldrahtnetz, welche — ein quadratisches Stück von 10 cm Seitenlänge — zu einem Cylinder zusammengebogen war, angestellt. Es wurde eine Lösung von 10 g Nitrobenzol, 120 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser hergestellt und zunächst wechselnde Mengen Schwefelsäure zugesetzt, um deren Einfluss kennen zu lernen. Die Versuche wurden bis zur Wasserstoffentwicklung durchgeführt, und zwar ohne Thätigkeit eines Rührers, welcher sich bei dieser Anordnung als unwesentlich erwies.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch einen Dampfstrom von den flüchtigen Bestandteilen, Alkohol, Azobenzol etc., befreit, nach dem Abkühlen das Benzidinsulfat mit dem Azoxybenzol abfiltriert und ersteres durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt. Man erhält so das Benzidinsulfat rein weiss; es löst sich ohne Rückstand in heissem Ammoniakwasser und wird durch Schwefelsäure vollständig wieder ausgefällt. Da die Natur der neben Benzidin entstehenden Bestandteile bekannt war, wurde ihrer quantitativen Bestimmung bei den vorläufigen Versuchen keine Aufmerksamkeit geschenkt.

Als Anodenflüssigkeit wurde verdünnte Schwefelsäure mit einer Platinanode verwandt. Die Stromintensität wurde bei allen Versuchen auf zwei Amp. gehalten, die Temperatur der Kathodenflüssigkeit betrug 15 bis 20°. Die Elektrodenspannung schwankte je nach dem Widerstand des Elektrolyten und der Thoncylinder von 2,8 bis 5,4 Volt. Diesen Potentialdifferenzen wurde bei der Zufälligkeit ihrer Werte eine wesentliche Bedeutung nicht zugemessen.

Aus den in der Tabelle I zusammengestellten Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Da stets bis zum Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwicklung elektrolysiert wurde, so fanden sich nur die beständigeren Endprodukte in der Flüssigkeit. In allen Versuchen trat Anilin auf, das bei Verwendung von wenig Schwefelsäure leicht aus dem Phenylhydroxylamin entsteht, weil die schwache umlagernde Wirkung der Säure es nicht schnell genug in Form von Amidophenol der reduzierenden Wirkung des Stromes zu entziehen vermag. Das Azoxybenzol scheint sich hauptsächlich dadurch der weiteren Reduktion entzogen zu haben, dass es durch das ausfallende Benzidinsulfat teilweise mit aus der Lösung herausgerissen wird.

Steigert man die Menge der Säure, so tritt zwar die umlagernde Wirkung auf das Hydrazobenzol stärker auf, so dass sich die Ausbeute an Benzidinsalz bessert; jedoch wird bei dem für das letztere günstigsten Verhältnis bereits ein Anteil des intermediären Phenylhydroxylamins durch Bildung von *p*-Amidophenol der Benzidinbildung entzogen.



Tabelle I.

Kathodenlösungen: 10 g Nitrobenzol, 120 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser.

Nr.	Zusatz an H_2SO_4	Ergebnis	Nebenprodukte	Ausbeute an Benzidin in Prozent
1	5 g.	3,05 g Benzidinsulfat,	Anilin, Azoxybenzol,[1])	26,6% der Theorie, 20% des Nitrobenzolgewichtes,
2	6 „	3,06 „ „	Anilin, Azoxybenzol, Spuren Azobenzol,	26,6% der Theorie, 20% des Nitrobenzolgewichtes,
3	8 „	3,5 „ „	Anilin, Azoxybenzol,	30,5% der Theorie, 23% des Nitrobenzolgewichtes,
4	10 „	4,8 „ „	Anilin, Azoxybenzol,	41,9% der Theorie, 32% des Nitrobenzolgewichtes,
5	12 „	6,1 „ „	Anilin, Azoxybenzol,	53,2% der Theorie, 40,2% des Nitrobenzolgewichtes,
6	13 „	6,7 „ „	Anilin, Azoxybenzol, *p*-Amidophenol,[2])	58,4% der Theorie, 44,4% des Nitrobenzolgewichtes,
7	15 „	5,8 „ „	Anilin, Amidophenol,	50,6% der Theorie, 38% des Nitrobenzolgewichtes,
8	20 „	3,04 „ „	Anilin, Amidophenol,	26,5% der Theorie, 20% des Nitrobenzolgewichtes.
9	50 „	—	Anilin, Amidophenol,	—

1) Diphenylin entsteht bei allen Versuchen in wechselnder, doch sehr untergeordneter Menge.

2) Neben Amidophenol waren stets geringe Mengen *p*-Phenitidin entstanden.

Der günstigste Versuch (Nr. 6) bedeutet überhaupt die höchste nach diesem Verfahren von mir erreichte Ausbeute.

Versuche, durch Wahl eines andern Kathodenmaterials bessere Ergebnisse zu erzielen, blieben ohne Erfolg. Wie die Nickelelektroden verhalten sich Platinelektroden, während Kohlenkathoden im günstigsten Fall nur 15% Benzidin, Zink- und amalgamierte Zinkelektroden kein Benzidin oder nur Spuren desselben lieferten, während Anilin Hauptprodukt wurde, wie früher bereits von Elbs[1]) konstatiert worden ist. Die für die verschiedenen Kathoden getroffenen Variationen in der Zusammensetzung der Kathodenlösung blieben gleichfalls ohne das gewünschte Resultat für die angestrebte Synthese, so dass diese Erwähnung der Versuche genügen mag.

II. Reduktion des Azobenzols zu Benzidin.

Um den angestrebten Zweck, das Hydrazobenzol in statu nascendi unter möglichster Vermeidung des Diphenylins in Benzidin umzulagern, zu erreichen, galt es zunächst, die unerwünschten Nebenprodukte möglichst auszuschliessen.

Lässt man, wie aus den Versuchen der Tabelle I hervorgeht, die Konzentration der Säure, also ihre Wirkung, abnehmen, so erreicht man, dass die Reduktion schneller vor sich geht, als die Umlagerung des Phenylhydroxylamins; letzteres wird zu Anilin, Azoxybenzol und Hydrazobenzol reduziert, welch letzteres teils zu Benzidin umgelagert, teils weiter zu Anilin reduziert wird. Geht man mit der Konzentration der Säure noch weiter herunter, so überwiegt die Bildung von Anilin. In dem für das Benzidin günstigsten Falle ist, wie die Versuche zeigen, die Entstehung des Anilins und des *p*-Amidophenols beträchtlich und störend.

Um diese Nebenprodukte zu vermeiden, wurde aus den eingangs erwähnten Gründen versucht, Nitrobenzol zunächst zu Azoxy- oder Azobenzol in alkalischer Lösung zu reduzieren und diese Reduktionsphasen als weitere Ausgangspunkte für die saure Reduktion zu benutzen. Dann kommt es nur darauf an, die umlagernde Wirkung der Säure so zu treffen, dass das Hydrazobenzol möglichst quantitativ ohne Anilinbildung zu Benzidinsalz umgelagert wird, und gleichzeitig die Verhältnisse so zu wählen, dass eine Diphenylinumlagerung in den Hintergrund gedrängt wird.

Da die elektrolytische Azobenzoldarstellung mit vorzüglichen Ausbeuten bereits bekannt war, so wurde zunächst die Aufgabe erledigt, das Verhalten des Azobenzols in saurer Lösung bei der elektrolytischen Reduktion festzustellen. Für die Azoxybenzolbildung waren die günstigsten

1) Chemiker-Ztg. Bd. XVII, S. 210.

Versuchsbedingungen noch zu ermitteln, ehe seine saure Reduktion in Angriff genommen werden konnte, so dass ich diese zeitlich später ausgeführten Versuche erst in den folgenden Teilen der Arbeit besprechen werde.

Für die saure Reduktion des Azobenzols kamen nur Salzsäure und Schwefelsäure in Betracht. Die Versuche wurden zunächst in der Art angestellt, dass von den konzentriertesten Säuren ausgehend der Gehalt an Säure allmählich geschwächt und durch entsprechenden Zusatz von Alkohol stets dafür gesorgt wurde, dass eine Lösung des Azobenzols bei 20^0 C. eintrat. Zunächst wurde das Verhalten bei Gegenwart von Salzsäure geprüft. Azobenzol löst sich ziemlich leicht in rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 zu einer roten Flüssigkeit. Bei chlorwasserstoffsauren Elektrolyten sind Blei- und Nickelkathoden zu vermeiden, da dieselben allmählich vollständig zerstört werden. Es kamen daher Platin- und Quecksilber-Elektroden zur Verwendung.

Das Resultat der Elektrolyse des Azobenzols in rauchender Salzsäure ist wenig zufriedenstellend, indem selbst bei schwachen Strömen sofort Wasserstoffentwicklung beginnt und allmählich Azobenzol an der Kathode auskrystallisiert. Es bildet sich in untergeordneter Menge Benzidin, welches völlig chlorfrei erhalten wird; jedoch bleibt selbst bei lang durchgeführten Elektrolysen der Hauptteil des Azobenzols unverändert. Anilin konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Variationen im Gehalte an Salzsäure unter Zusatz von Alkohol verbesserten das Resultat nicht wesentlich. Die Stromausbeute gestaltete sich etwas günstiger, aber hauptsächlich zu Nutzen einer Anilinbildung, während die Benzidinmenge sich stets auf wenigen Prozenten des angewandten Azobenzols hielt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Azobenzol leicht in beträchtlicher Menge. Aber die Flüssigkeit besitzt wie die salzsaure Lösung ein schwaches Depolarisationsvermögen. Nachdem mehr als das Doppelte der zur Reduktion genügenden Strommenge verwandt war, wurden noch $70^0/_0$ unverändertes Azobenzol isoliert, während Benzidin und Anilin nur in Spuren durch empfindliche Reaktionen nachgewiesen werden konnten. Bei weit längerer Einwirkung des Stromes stellte sich die Ausbeute etwas günstiger. Bei Abnahme des Säuregehaltes und entsprechendem Zusatz von Alkohol steigt die Benzidinausbeute schnell und erreicht bei einer bestimmten Säurekonzentration ein Maximum, um bei weiterer Verdünnung der Säure wieder abzunehmen.

Da sich zeigte, dass das Verhältnis der Benzidin- und Diphenylinumlagerung von der Temperatur stark beeinflusst wird, so musste die günstigste Temperatur festgestellt und bei höheren Stromintensitäten künstlich innegehalten werden. Bei allen Versuchen ist eine starke und zweckmässig angeordnete Rührung am Platze und unvermeidlich, da das ausfallende Benzidinsalz leicht Azobenzol aus der Lösung reisst und und es so umschliesst, dass es der weiteren Reduktion entzogen wird. Der Schultzesche Intensivrührer leistete mir vorzügliche Dienste; er ist den Wittschen Rührern für den erstrebten Zweck weit überlegen. Die brauchbaren Stromdichten wurden durch besondere Versuche festgestellt; als Kathoden kamen in schwefelsaurer Lösung Nickel und Quecksilber zur Verwendung, nachdem sich gezeigt hatte, dass mit anderen Metallen oder Kohle günstigere Ausbeuten nicht zu erzielen waren, sondern meistens nur Verminderung derselben erreicht wurde.

Bevor ich tabellarisch eine Uebersicht über die angestellten Versuche — und zwar von der grossen Zahl der durchgeführten für jede neue Versuchsbedingung je einen — gebe, beschreibe ich kurz die chemische Bearbeitung der Kathodenflüssigkeit.

Dieselbe wurde zunächst mit Wasser verdünnt, und für den Fall, dass Salzsäure verwendet wurde, mit Kaliumsulfat das Benzidin ausgeschieden. Sodann entfernte ein starker Dampfstrom Alkohol und unverändertes Azobenzol, welches durch Ausäthern isoliert und nach Verdunsten des Aethers zur Wägung kam. Nach dem Erkalten filtrierte man das Benzidinsulfat ab und reinigte es zunächst durch Waschen mit Wasser, dann unter Wechsel der Saugflasche mit Alkohol und Aether und bestimmte nach dem Trocknen sein Gewicht.

Das wässrige Filtrat wurde alkalisch gemacht, das Anilin durch Dampf abgetrieben und als Anilinchlorhydrat gewogen. Das nicht flüchtige Diphenylin wurde mit Benzol aufgenommen und aus der gewaschenen und nötigenfalls filtrierten

Benzollösung durch verdünnte Salzsäure entzogen und durch direktes Eindampfen gleichfalls als salzsaures Salz bestimmt.

Bei Versuchen mit höherer Temperatur wurde durch Rückflusskühlung ein Verdunsten des Lösungsmittels verhindert. Das in die Durchbohrung gesteckte Ende des Kühlrohres war im stumpfen Winkel so gebogen, dass eine

Tabelle II.

Nr.	Elektrolyt	Kathode	Intens. in Amp.	Stromdichte	Amp.-Std.	Theoret. Amp.-Std.	Temp.	Ergebnis
1	8 g Azobenzol 150 ccm HCl (spez. Gew. 1,19)	Platin 5×10 cm	0,95	0,95 pro 100 qcm	15,6	zu Benzidin 2,21 Amp.-Std. zu Anilin 4,38 Amp.-Std.	18°	2 g Benzidinsulfat = 17,4% der Theorie. Viel unverändertes Azobenzol. Nebenprodukt: Anilin.
2	4 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 99,5% 35 ccm HCl	"	1	1	12	"	20°	2,4 g Benzidinsulfat = 40% der Theorie. Nebenprodukt: Anilin.
3	4 g Azobenzol 100 ccm Alkohol 35 ccm HCl	"	0,8	0,8	12	"	20°	Sehr wenig Benzidin und Anilin. Hauptmenge des Azobenzols unverändert.
4	4 g Azobenzol 100 ccm Alkohol 35 ccm HCl	"	0,75	0,75	10	"	75°	Resultat unverändert. Hauptmenge des Azobenzols unverändert.
5	8 g Azobenzol 75 g konz. H_2SO_4	Blei 5×10	1,5	1,5	15	"	18°	4 g Benzidinsulfat = 34% der Theorie. Viel unverändertes Azobenzol. Nebenprodukte: Anilin und komplizierte gefärbte Basen.
6	8 g Azobenzol 75 g H_2SO_4	Kupfer-Drahtnetz 5×10	2	2	20	"	26°	ca. 1 g Benzidinsulfat = 9% der Theorie. Kupfer stark gelöst; Azobenzol grösstenteils unverändert.
7	8 g Azobenzol 80 ccm Alkohol 75 g H_2SO_4	Nickel-Drahtnetz 10×10	0,5	1	6	"	20°	ca. 3,5 g Benzidinsulfat = 28%. Viel Azobenzol unverändert. Nebenprodukt: Anilin.
8	8 g Azobenzol 80 ccm Alkohol 75 g H_2SO_4	"	0,5	1	6	"	65°	Bildung von Azobenzolsulfosäuren, kein Benzidin, wahrscheinlich Benzidinsulfosäuren (Diazoprobe).
9	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 30 g H_2SO_4	"	0,9	1,8	9	"	20°	ca. 4 g Benzidinsulfat = 35%. Azobenzol unverändert. Nebenprodukt: Anilin.
10	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 25 g H_2SO_4	Nickel-Drahtnetz 5×10	1,8	1,8	5	"	25°	6 g Benzidinsulfat = 51% der Theorie. Wenig Azobenzol unverändert. ca. 0,3 g Anilin und 0,3 g Diphenylin.
11	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 20 g H_2SO_4	"	0,9	0,9	5	"	23°	9,9 g Benzidinsulfat = 80% der Theorie. Spuren Azobenzol unverändert. 0,3 g Anilin, 0,25 g Diphenylin.
12	8 g Azobenzol 180 ccm Alkohol 20 g H_2SO_4	"	0,9	0,9	7	"	20°	5,9 g Benzidinsulfat = 51% der Theorie. Wenig Azobenzol unverändert. Nebenprodukte: Anilin, Diphenylin.
13	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 15 g H_2SO_4	"	0,9	0,9	6	"	20°	5,6 g Benzidinsulfat = 48% der Theorie. Wenig Azobenzol unverändert. Anilin beginnt reichlicher aufzutreten.
14	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 10 g H_2SO_4	"	0,9	0,9	7	"	20°	3,9 g Benzidinsulfat = 33% der Theorie. Mehr Azobenzol unverändert. Anilin reichlich.
15	8 g Azobenzol 150 ccm Alkohol 5 g Schwefelsäure	"	1	1	5	"	20°	Es resultiert viel unverändertes Azobenzol und viel Anilin neben wenig Benzidin. Das Azobenzol scheint sich aus nicht umgelagertem Hydrazobenzol zurückzubilden.

Störung der Rührvorrichtung ausgeschlossen blieb.

Aus den in Tabelle II niedergelegten Versuchen geht hervor, dass nur die Säurekonzentration für die Benzidinbildung günstig ist, welche die Umlagerung des intermediären Hydrazobenzols schneller bewirkt, als die Reduktion weiter geht, wie letztere durch die Stromintensität geregelt ist. Bei Gegenwart von viel Säure depolarisiert Azobenzol sehr schlecht und wird leicht anderweitig verändert; ist zu wenig Säure zugefügt, so überwiegt die Anilinbildung, da die Umlagerung nicht mehr prompt eintritt.

So ergab sich aus einer grossen Reihe von Versuchen die bei Nr. 11 angegebene Konzentration als die zweckmässigste; sie diente deshalb auch der Erledigung der weiteren Fragen zur Erzielung der günstigsten Stromausbeuten durch zweckmässige Wahl der Stromdichte und des Elektrodenmaterials. Ferner musste noch die günstigste Versuchstemperatur ermittelt werden.

(Schluss folgt.)

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER NITROKÖRPER.

Von *A. Rohde.*



Die elektrochemische Reduktion eines Nitrokörpers zu einem Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper vollzieht sich nach Elbs am geeignetsten durch die Wirkung des an einer Nickeldrahtnetzkathode nascierenden Wasserstoffes auf den in heisser, alkoholisch-wässerig-alkalischer Lösung befindlichen Mono-Nitrokörper. Es wurden im hiesigen Institut verschiedene Beobachtungen gemacht, nach denen gewisse Nitrokörper unter den gleichen oder ähnlichen Bedingungen nicht in der erwähnten Richtung, sondern zu einem Amidokörper reduziert werden. Ich untersuchte zur Aufklärung der chemischen Verhältnisse hierbei verschiedene Nitrokörper und konnte einige Fälle beobachten, in denen durch geringe Aenderung der chemischen Natur des Nitrokörpers die Reduktion bald in der einen oder anderen Richtung verläuft. Ich lasse meine Versuche hier folgen.

I. Reduktion des *m*-Nitrodimethylanilins

$$NO_2 \quad \bigcirc N(CH_3)_2.$$

Das Ausgangsprodukt stellte ich mir nach den Angaben Nöltings[1]) durch Nitrieren von Dimethylanilin in konzentrierter Schwefelsäure dar.

Tetramethyl-*m*-Diamidoazobenzol

$$N(CH_3)_2 \bigcirc - N = N - \bigcirc - N(CH_3)_2.$$

Schickt man die zur Reduktion des Nitrokörpers zum Azokörper theoretisch erforderliche Strommenge ein, so erhält man eine blutrote Lösung, aus der beim Abkühlen der Azokörper auskrystallisiert. Theoretisch sind für 10 g Nitrokörper 6,5 Ampèrestunden erforderlich, für eine Lösung dieser in 250 ccm heissen Alkohols von 75 % mit Natriumacetatzusatz (5 g) kann die Stromdichte ohne Wasserstoffverlust bis $ND_{100} = 15$ Ampère betragen. Der Azokörper wurde schon früher von Nölting (l. c.) chemisch dargestellt und beschrieben: hochrote blättrige Krystalle, aus Alkohol oder Benzol vom Schmelzpunkt 118°. Ich führte zur Kontrolle meines Produktes von gleichen Eigenschaften eine Stickstoffbestimmung aus:

0,1378 g gaben 25,7 ccm N bei
24° und 754 mm = 20,9 % N,
$C_{16}H_{26}N_4$ verlangt 20,8 %.

Die Ausbeute ist befriedigend, sie beträgt gegen 93 % der Theorie.

Tetramethyl-*m*-Diamidohydrazobenzol.

$$N(CH_3)_2 \bigcirc - NH - NH - \bigcirc N(CH_3)_2$$

erhielt ich durch Einschicken von etwas mehr als der berechneten Strommenge. Es sind für 10 g Nitrokörper 9,7 Ampèrestunden erforderlich, es beginnt gegen Ende der Reduktion eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, die man zweckmässig durch Verringern der Stromdichte mässigt; die Reduktion wird so lange fortgesetzt, bis die anfangs gelbrote Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Kühlt man jetzt unter weiterer Stromzuführung stark ab, so krystallisiert der Hydrazokörper in kleinen kugeligen Krystall-

1) Ber. 0. 2936

aggregaten aus. Diese werden nach dem Auskochen mit Petroläther aus Benzol-Benzin umkrystallisiert und schmelzen dann bei 99 bis 100°. Nölting (l. c.) giebt für sein auf rein chemischem Wege erhaltenes Produkt den gleichen Schmelzpunkt an.

II. Reduktion des Dimethyl-*m*-Nitro-*o*-Toluidins

$C_6H_3(CH_3)(N(CH_3)_2)(NO_2)$.

Ich stellte mir dieses in der Litteratur noch nicht beschriebene Produkt durch Nitrieren von Dimethyl-*o*-Toluidin in konzentrierter Schwefelsäure dar. 50 g Dimethyl-*o*-Toluidin wurden in 1000 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 55 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 = 38° Bé. = 57,3% HNO_3, gemischt mit 150 g konzentrierter Schwefelsäure bei höchstens + 5° nitriert.

Das Nitrierungsgemisch bleibt 4 Stunden stehen und wird dann in das dreifache Volum Eiswasser gegossen. Die gelbe Lösung wird mit Soda neutralisiert und das abgeschiedene Oel mit Wasserdampf destilliert. Man erhält so den Nitrokörper als dickes gelbes Oel, das sich beim Destillieren teilweise zersetzt; aus den obigen 50 g werden 61 g Nitrokörper erhalten, d. i. 91% der Theorie. Dies Oel konnte ein Gemisch verschiedener Nitrokörper sein:

CH_3, $N(CH_3)_2$, NO_2 I — CH_3, $N(CH_3)_2$, NO_2 II — CH_3, NO_2, $N(CH_3)_2$ III.

Es gelang mir, elektrochemisch den Nachweis zu liefern (siehe weiter unten), dass das Oel fast reines Nitrodimethylorthotoluidin [$CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot NO_2 = 1:2:4$], also *o*-Methyl-*m*-Nitrodimethylanilin ist. Selbst in einer Kältemischung erstarrt das Oel nicht.

Tetramethyl-*m*-Diamido-*p*-Azotoluol

$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$.

10 g des öligen Nitrokörpers werden in der üblichen Weise reduziert; nach der für die Bildung des Azokörpers theoretisch nötigen Stromzufuhr (6 Ampèrestunden, wobei ND_{100} = bis 15 Ampère) wurde unterbrochen. Aus der rot gefärbten Lösung krystallisiert meist nichts, beim Fällen mit Wasser erhält man ein dickes, rotes, bald erstarrendes Oel, daraus beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol derbe blätterige, rote Krystalle vom Schmelzpunkt 99°. Eine Stickstoffbestimmung derselben gab folgende Zahlen:

0,2339 g lieferten 41,0 ccm N bei
22° und 749 mm = 18,9% N,
$C_{18}H_{24}N_4$ verlangt 18,7% N.

Ausbeute bis 86% der Theorie.

Durch Oxydation des unten beschriebenen zugehörigen Hydrazokörpers an der Luft erhält man aus Alkohol gelbrote, mehr nadlige Krystalle vom Schmelzunkt 119°. Es stellen diese ebenfalls den beschriebenen Azokörper in einer physikalisch verschiedenen Form dar. Eine Umwandlung in die erst beschriebene Modifikation konnte ich nicht bewirken. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass der chemisch gleiche Azokörper vorlag.

0,150 g gaben 18,3 ccm N bei
18° und 736 mm = 18,3% N,
$C_{18}H_{24}N_4$ verlangt 18,7% N.

Tetramethyl-*m*-Diamido-*p*-Hydrazotoluol.

$N(CH_3)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)-NH-NH-C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$

erhielt ich aus dem öligen Nitrokörper (siehe oben) in der Weise, dass ich über die theoretische Strommenge hinaus bis zur deutlichen Wasserstoffentwicklung und Entfärbung reduzierte. Die heisse, nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit liefert beim starken Abkühlen und vorsichtigen Zutropfen von Wasser eine reichliche Abscheidung sandigen Krystallpulvers. Dieses wurde nach dem Absaugen und Trocknen aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Man erhält so kleine, fast farblose, warzige Gebilde vom Schmelzpunkt 127°. Eine Verbrennung davon bestätigte die angenommene Zusammensetzung.

0,1375 g gaben 0,3640 g CO_2 = 72,2% C,
0,1076 g H_2O = 8,7% H.
$C_{18}H_{26}N_4$ verlangt 72,5% C,
8,7% H.

Ich versuchte nun diesen Hydrazokörper zu einem Benzidinderivat umzulagern. Hätte er eine der Formel III (oben) für den Nitrokörper entsprechende Konstitution, so wäre die Umlagerung möglich, es zeigte sich jedoch, dass er sich nicht umlagern liess. Die salzsaure Lösung des Hydrazokörpers wurde gekocht, mit Wasser verdünnt und zu diazotieren versucht. Ein Benzidin der Formel:

NH_2 NH_2
CH_3 —— CH_3 (entsprechend III)
$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$

musste dann durch Kuppelung mit einem geeigneten Komponenten [ich nahm β-naphtoldisulfosaures Natron *R*] einen Congofarbstoff liefern. Es blieb diese Reaktion aus, vielmehr schieden sich dabei rote Flocken ab, die nichts weiter waren, als der oben beschriebene Azokörper, entstanden durch Oxydation des Hydrazokörpers durch die salpetrige Säure des Diazotierungsversuches. Der Schmelzpunkt 119° gab hierüber Aufschluss.

Es war nun noch zu unterscheiden zwischen den beiden Formeln I und II. Die letzte Formel entspricht einem *p*-Nitranilin, die erste einem Metanitranilin; wie ich nun später ausführlicher zeigen werde, können *p*-Nitramine unter den angewandten Versuchsbedingungen keine Azokörper geben, es war damit der Beweis für die angenommene Konstitution geliefert.

III. Reduktion des *m*-Nitro-Methylanilins

NO_2
$NH \cdot CH_3$

Das Ausgangsmaterial stellte ich mir durch Nitrieren von Monomethylanilin in konzentrierter Schwefelsäure dar, genau in der gleichen Weise wie bei dem vorstehenden Nitrodimethyl-*o*-Toluidin beschrieben; ich erhielt hierbei das *m*-Nitromethylanilin als Hauptprodukt neben *p*-Nitromethylanilin. Es lassen sich beide sehr leicht trennen, in ähnlicher Weise wie von Nölting (l. c.) für die Nitrierung des Dimethylanilins angegeben ist. Es krystallisiert das *m*-Nitromethylanilin aus Alkohol in roten Prismen vom Schmelzpunkt 68°. Nölting und Stricker[1]) erhielten auf anderem Wege dasselbe Produkt mit dem Schmelzpunkt 66°.

Dimethyl-*m*-Diamidoazobenzol.

$NHCH_3$ $NHCH_3$
— $N = N$ —

erhielt ich durch Einschicken der für die Bildung des Azokörpers theoretisch erforderlichen Strommenge aus obigem Nitrokörper. Für 10 g sind 7,27 Ampèrestunden erforderlich. Die alkoholische Lösung färbt sich bei der Reduktion tief rot; ND_{100} kann bis 18 Ampère betragen. Nach Beendigung der Reduktion krystallisiert beim Erkalten so gut wie nichts, beim Fällen mit Wasser erhielt ich ein rotes, etwas harziges Produkt, das aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther kleine rote, zu Warzen vereinigte Kryställchen vom Schmelzpunkte 108° liefert. Die Ausbeute ist im besten Falle 85% der Theorie. Eine Verbrennung dieser Krystalle gab folgendes Resultat:

0,142 g Substanz gaben 0,3545 g CO_2, entsprechend 69,8% *C*,
0,142 g Substanz gaben 0,0860 g H_2O, entsprechend 6,6% *H*.
$C_{14}H_{16}N_4$ verlangt 70,0% *C*, 6,7% *H*.

Ich begnügte mich damit, die Reduktion des Nitromethylanilins zum Azokörper durchzuführen, den Hydrazokörper

$NHCH_3$ $NHCH_3$
— $NH - NH$ —

erhielt ich in Lösung, wenn ich etwas mehr als die theoretisch notwendige Strommenge von 8,8 Ampèrestunden einschickte. Die dabei erhaltene, schwach gelb gefärbte Lösung oxydiert sich äusserst schnell an der Luft und verharzt dabei grossenteils.

IV. Reduktion des *p*-Nitrodimethylanilins.

Das Ausgangsmaterial stellte ich mir durch Nitrieren von Dimethylanilin sowohl nach den Angaben Grolls[1]) als nach denen Webers[2]) dar.

Die elektrochemische Reduktion von *p*-Nitroanilin führt, wie ich weiter unten zeigen werde, zu *p*-Phenylendiamin; es war danach zu er-

1) Ber. 19, 548.

1) Ber. 19, 198, 1998.
2) Ber. 10, 671.

warten, dass das *p*-Nitrodimethylanilin als *p*-Nitramin zum Dimethyl-*p*-Phenylendiamin führen würde; meine Versuche bestätigten dies.

Als ich in der üblichen Weise etwa die für die Bildung eines Azokörpers theoretisch erforderliche Strommenge eingeschickt hatte, erhielt ich eine schmutzig braungelbe Lösung, aus welcher ein Teil *p*-Nitrodimethylanilin unverändert wiedergewonnen werden konnte, ausserdem konnte ich feststellen, dass Dimethylamin bei der Reduktion fortgegangen war (der Geruch desselben ist unverkennbar) und konnte eine in Natronlauge lösliche Substanz isolieren. Bei einem weiteren Versuch, in dem ich bis zur deutlichen Wasserstoff-Entwicklung reduzierte, ging reichlich Dimethylamin fort, es hellte sich die Flüssigkeit gegen Ende auf und ich konnte qualitativ nur *p*-Amidophenol nachweisen.

Ich komme darauf zurück.

Löb[1]) giebt an, dass er unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen Tetramethyl-*p*-Diamidoazobenzol erhalten habe; er arbeitete bei Zimmertemperatur und bei niederer Stromdichte. Ich wiederholte die Versuche Löbs, und es gelang mir nicht, den gesuchten Azokörper zu erhalten.

Die Angaben Löbs (l. c.) sind kurz folgende: 10 g *p*-Nitrodimethylanilin sollen in 100 ccm Alkohol unter Zusatz von 10 ccm Wasser und 25 g Aetznatron bei Zimmertemperatur mit 0,8 bis 1,2 Amqère pro Quadratmeter reduziert werden (Dauer 10 bis 12 Stunden).

Ich erhielt danach eine gelbbraune Flüssigkeit, in der viel *p*-Nitrodimethylanilin suspendiert war, in der Lösung konnte ich dasselbe ebenfalls nachweisen, ausserdem durch die Methylenblaureaktion reichlich *p*-Amidodimethylanilin. Einen Azokörper erhielt ich nicht; Löb giebt eine Ausbeute von 60 % der Theorie an. Die Versuchsart Löbs ist übrigens unzweckmässig, die angegebenen 10 g Nitrokörper befinden sich nicht in Lösung, sondern grossenteils in Suspension und werden begreiflicherweise nur schwierig in Reaktion kommen können. Bei meinen Versuchen befand sich sämtlicher Nitrokörper in Lösung.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie V, Nr. 40.

5 g *p*-Nitrodimethylanilin wurden in so viel lauwarmem Alkohol von 70 % gelöst, dass bei Zimmertemperatur nichts auskrystallisiert; in der Flüssigkeit löste ich noch 5 g Natriumacetat und reduzierte mit Nickel-Drahtnetzkathode so lange bei $ND_{100} = 2$ bis 3 Ampère, bis etwas mehr als die für die Bildung des Amidokörpers erforderliche Strommenge (5 Ampèrestunden) eingeschickt war. Aus der anfangs zuweilen blaugrünen, später braunen Flüssigkeit scheidet Wasser nichts aus; destilliert man den Alkohol möglichst schnell ab, so erhält man eine braune Flüssigkeit mit etwas braunem Harz verunreinigt. Diese Flüssigkeit versetzte ich mit Salzsäure bis zur Neutralisation und überzeugte mich gemäss den Angaben Löbs (l. c.) mit Aether, dass keinerlei Azo- oder Hydrazokörper entstanden war. Die salzsaure Lösung giebt nun mit Eisenchlorid, die für das *p*-Amidodimethylanilin charakteristischen Reaktionen, denn ich konnte daraus Methylenblau in Lösung herstellen und damit Wolle und Seide färben.

Die beschriebenen Erscheinungen sind leicht verständlich, wenn man sich die neueren Anschauungen (Gattermann, Haber) über die ersten Vorgänge bei der Reduktion vergegenwärtigt. Es bildet sich zunächst aus dem Nitrokörper ein Phenylhydroxylaminderivat

$$\underset{N(CH_3)_2}{\overset{NO_2}{\bigcirc}} \rightarrow \underset{N(CH_3)_2}{\overset{NH\cdot OH}{\bigcirc}}$$

und aus diesem wird sofort ein Chinondiimidkörper

$$\underset{N(CH_3)_2}{\overset{NH\text{---}OH}{\bigcirc}} \longrightarrow \underset{\underset{N(CH_3)_2OH}{\|}}{\overset{\overset{NH}{\|}}{\bigcirc}}$$

V

der nun in der Hitze (bei dem erst beschriebenen Versuch) unter Abspaltung von Dimethylamin zerfällt und durch Reduktion in *p*-Amidophenol übergeht

$$\underset{\underset{N(CH_3)_2OH}{\|}}{\overset{\overset{NH}{\|}}{\bigcirc}} \longrightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{NH}{\|}}{\bigcirc}} + NH(CH_3)_2 \longrightarrow \underset{OH}{\overset{NH_2}{\bigcirc}}$$

Diese Reaktion war also bei meinem Versuch in der Hitze eingetreten, ich konnte Dimethylamin und *p*-Amidophenol nachweisen.

In der Kälte, bezw. bei Zimmertemperatur findet die Abspaltung von Dimethylamin nicht statt, der Chinondiimidkörper wird zum *p*-Amidodimethylanilin reduziert;

$$C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(NHOH)N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(=NH)(=N(CH_3)_2OH) \longrightarrow C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2 + H_2O,$$

so erklärt sich dann die Bildung des von mir nachgewiesenen *p*-Amidodimethylanilins.

(Schluss folgt.)

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Breslau. Das Gebäude des physikalischen Instituts wurde von der königl. Universitäts-Bauverwaltung dem Direktor des Instituts, o. Professor O. E. Meyer, übergeben. — R. Abegg lehnte einen Ruf nach Christiania ab; er wurde zum a. o. Professor für physikalische Chemie ernannt.

Clausthal. Hütteninspektor O. Döltz wurde zum etatsmässigen Professor, Oberbergrat K. Schnabel zum Mitglied des Patentamtes ernannt.

Dresden. Der Direktor der Firma Siemens & Halske, J. Goerges, wurde als Professor für Elektrotechnik und Direktor des elektrotechnischen Instituts berufen. — a. o. Professor F. Foerster wurde zum o. Professor für Elektrochemie ernannt. — A. Toepler (Physik) trat in den Ruhestand.

Göttingen. Professor H. Lorenz, Halle, wurde als Leiter des physikalisch-technischen Institutes berufen.

Karlsruhe. a. o. Professor M. Le Blanc, Leipzig, zur Zeit beurlaubt an die Höchster Farbwerke, wurde als o. Professor für physikalische Chemie und Elektrochemie berufen und zum Direktor des physikalisch-chemischen Instituts ernannt.

Marburg. a. o. Professor B. Rathke (Chemie) wurde zum o. Honorar-Professor ernannt.

Strassburg. Privatdozent M. Canter (Physik) wurde zum a. o. Professor ernannt.

Tübingen. Professor A. Oberbeck (Physik) starb im Alter von 55 Jahren.

Graz (Technische Hochschule). Ober-Realschulprofessor R. Andreasch wurde zum a. o. Professor für chemische Technologie organischer Stoffe ernannt.

Krakau. L. Marchlewski habilitierte sich für allgemeine Chemie.

Prag. Professor F. Kolazek (mathematische Physik) wurde als o. Professor nach Brünn berufen. — W. Felix habilitierte sich für Elektrizität.

Wien. a. o. Professor G. Vortmann wurde zum o. Professor für analytische Chemie ernannt.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 6. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 717. Russische Accumulatorfabrik Tudor, St. Petersburg, Pesotschnaja 41; durch R. Lorenz.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 777. Doeltz, Professor, Clausthal, Bergakademie.

Adressenänderungen.

Nr. 77. Spohr, jetzt: Stockholm, Radmannsgatan 52, III, l.

„ 234. Mohr, die Mitgliedschaft ist auf die Firma Mannheimer Maschinenfabrik Mohr & Federhaff, Mannheim, übergegangen.

„ 485. Reuter, Fabrikdirektor, jetzt: Brüssel-Midi, Rue de Mérode 17.

„ 619. Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Giessen, jetzt: Goethestr. 55.

„ 747. Slack, jetzt: London SW. 66, Cornwall Gardens, Queens Gate.

Berichtigung zum Mitgliederverzeichnis.

Nr. 635. Hall, lies: Powelton Aven. statt Porzellan Aven.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 22. 29. November 1900. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DES BENZIDINS.

Von *Walther Löb*.

(Mitteilung aus dem Bonner Universitätslaboratorium.)

(Schluss.)

Es zeigte sich, dass letztere bei 20° bis 30° liegt, indem durch höhere Temperaturen die Benzidinausbeute auf Kosten der Diphenylinausbeute zurückging. In keinem Falle aber wurden die von H. Schmidt und G. Schultz[1]) angegebenen Diphenylinausbeuten von über 20% erreicht; bei dem elektrolytischen Verfahren betrugen die höchsten bei der Siedetemperatur des Alkohols erzielten Diphenylinausbeuten ungefähr 5 bis 7,5% des zu Grunde liegenden Nitrobenzolgewichtes. Ohne oder bei schlechter Rührung ist es unmöglich, selbst bei tagelang durchgeführten Elektrolysen alles Azobenzol zu reduzieren, und häufig fanden sich trotz aller Kautelen noch Spuren von unangegriffenem Azobenzol.

Die bei 40° gewonnenen Resultate sind bei den im kleinen Maassstabe ausgeführten Versuchen identisch mit den bei tieferen Temperaturen erzielten. Jedoch ist es zweifellos, dass die mittlere Zimmertemperatur bei grösseren Versuchen vorzuziehen ist.

Merkwürdigerweise trat häufig zum Schluss der Elektrolyse der deutliche Geruch nach Essigäther auf, dessen Entstehung vielleicht auf die Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol unter dem katalytischen Einfluss des Elektrodenmaterials zurückzuführen ist. Jedoch wurde diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Die Frage nach dem günstigsten Elektrodenmaterial wurde in der Weise erledigt, dass die in Versuch 11 beschriebene Kathodenlösung zunächst mit einer mittleren Stromdichte von 0,4 Amp. pro 100 qcm unter Verwendung von Quecksilber-, Nickel-, Kupfer-, Zink-, Blei-, Eisen-, Messing- und Zinkamalgam-Elektroden bezüglich der Stromausbeute untersucht wurden. Die zuerst untereinander nicht übereinstimmenden Resultate wurden eindeutig, als der Geschwindigkeit des Rührers grössere Aufmerksamkeit geschenkt und durch bestimmte Einstellung eine wenigstens annähernd gleiche Geschwindigkeit des Rührers bei den verschiedenen Versuchen erzielt wurde.

Das qualitative Ergebnis ist das folgende. Die beste Reduktionsausnutzung wird durch Quecksilber erzielt, ihm folgen Blei, Nickelblech, Nickeldrahtnetz, Kupfer, Zink, Eisen und Messing.

Die vier zuletzt genannten Metalle schieden aber für den vorliegenden Zweck aus, da sie in Lösung gehen und zum Teil das Reaktionsprodukt verunreinigen, zum Teil andere Reaktionen hervorrufen. Zink zeigt auch dem Azobenzol gegenüber das bereits von Elbs[1]) für Nitrobenzol gefundene Verhalten, ebenso wie Blei, die Reduktionsenergie zu erhöhen, indem das Anilin gegen das Benzidin überwiegend wurde. Dasselbe Verhalten zeigt auch Zinkamalgam, und zwar in bedeutender Verdünnung. So war bei einem 0,4 prozentigen Amalgam die Ausbeute an Benzidin eine äusserst geringe. Gleichzeitig findet sich stets Zink im Elektrolyten gelöst, so dass nur Quecksilber und Nickel zur näheren Auswahl in Frage kamen, neben Platin, welches aber keinerlei Vorzüge vor den beiden erstgenannten Metallen zeigt.

Ein Umstand liess das Quecksilber noch als besonders geeignet auch vor Nickelblech und Nickeldrahtnetz erscheinen. Das Benzidinsulfat scheidet sich auf der Kathode selbst ab, und zwar ziemlich festhaftend, was sich bei starren Elektroden, auch wenn diese selbst als Rührer verwandt wurden, durch Abnahme der Stromausbeute bei fortschreitender Benzidinbildung bemerkbar machte. Bei Quecksilberkathoden ist es aber leicht möglich, den Rührer so nahe über der Oberfläche arbeiten zu lassen, dass das Benzidinsulfat, welches natürlich auf der flüssigen

1) Chem. Berichte Bd. XII, S. 487.

1) Chemiker-Ztg., Bd. XVII, S. 210.

Elektrode nicht festhaftend sich abscheidet, aufgewirbelt wird, und die blanke Metalloberfläche stets in Thätigkeit bleibt. Hierzu kommt, dass an Quecksilber der Wasserstoff der höchsten Ueberspannung bedarf, so dass bei ihm in jeder Beziehung die Verhältnisse zur Reduktion am günstigsten liegen.

Was nun die zweckmässigste Stromdichte bei Quecksilberelektroden betrifft, so ist, wie schon mehrfach hervorgehoben, die Rührthätigkeit von grossem Einfluss. Bei vorzüglicher Rührung können Stromdichten von 4 bis 5 Amp. pro 100 qcm noch voll zur Ausnutzung gelangen. Je schwächer das Rührwerk arbeitet, eine desto geringere Stromdichte ist zu wählen; bei Fehlen eines Rührers ist die Reduktion stets von Wasserstoffentwicklung begleitet. Da ich die Tourenzahl der Turbine nicht bestimmt habe, dieselbe auch mit dem jeweiligen Wasserdruck etwas schwankte, so ist es am einfachsten, durch Probieren das Maximum der Stromdichte festzustellen, bei welcher vollständige Ausnutzung noch erfolgt.

Zur Ausführung der Reduktion mit Quecksilberelektroden benutzt man den abgebildeten Apparat. In einem Thoncylinder von 4,4 cm innerem Durchmesser und 220 ccm Rauminhalt wurde mit reinem Quecksilber die Kathode in der angegebenen Weise hergestellt, deren wirksame Oberfläche also 15,2 qcm betrug.

Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer Lösung von 8 g Azobenzol, in 150 ccm Alkohol von 99,5 % — bei Anwendung verdünnteren Alkohols krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur Azobenzol aus —, der unter Kühlung 20 g konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig und unter lebhaftem Schütteln der Lösung zugesetzt waren.

Der luftdichte Rührer, ein Rückflusskühler, welcher gleichzeitig zum Auffangen von etwa frei entwickeltem Wasserstoff diente, und ein Thermometer wurde in die Durchbohrungen des dicht schliessenden Gummipfropfens eingesetzt und das ganze System in ein grosses Becherglas mit verdünnter Schwefelsäure und einer Platinanode getaucht und durch eine starke Klemme gegen die Erschütterungen des Rührwerkes festgehalten. Letzteres wird nun in Thätigkeit gesetzt; durch langsames Ansteigen mit der Stromstärke stellt man die maximale Dichte fest, bei welcher Wasserstoffentwicklung noch nicht eintritt, und führt die Elektrolyse etwa $^1/_{10}$ Amp. unterhalb dieses Maximums mit der notwendigen Strommenge durch. Jede Störung des Rührwerkes, welche eine Verringerung der Geschwindigkeit veranlasst, dokumentiert sich sofort durch das Auftreten von Wasserstoff. Lässt man den Versuch unbeaufsichtigt, so ist es daher zweckmässig, etwas mehr als die bezeichnete Strommenge anzuwenden.

Nach Beendigung der Reduktion ist der Thoncylinder mit einem rein weissen Niederschlag von Benzidinsulfat in einer ganz schwach grünlich gefärbten Flüssigkeit gefüllt. Man spült das Ganze mit Wasser in einen Scheidetrichter, lässt das Quecksilber ab und filtriert das Benzidinsulfat, welches durch Waschen mit Wasser sofort rein erhalten wird.

Im Filtrat sind geringe Mengen von Diphenylin- und Anilinsulfat gelöst.

Bei den in kleinem Maassstab durchgeführten Versuchen macht sich die Wanderung der SO_4-Ionen zur Anode und der Verbrauch der Schwefelsäure zur Bildung der Sulfate, Vorgänge, welche zu einer allmählichen Abnahme der Säurekonzentration führen, nicht störend bemerkbar. Ob bei grösseren Versuchen der Verlust durch kontinuierlichen Zusatz neuer Säure gedeckt werden muss, mag vorläufig dahingestellt bleiben.

III. Reduktion von Nitrobenzol zu Azobenzol und Benzidin.

Nachdem festgestellt war, dass die Quecksilber-Elektroden für einen so starken Depolarisator, wie Nitrobenzol, auch in alkalischer Lösung durchaus zweckmässig sind, konnten dieselben für die Gesamtreduktion des Nitrobenzols zu Benzidin ohne weiteres angewandt werden. Dass bei der Reduktion bis zum Azobenzol auch die Nickel-Elektroden vorzügliche Dienste thun, ist durch die Elbsschen Arbeiten [1]) festgestellt und kann in jeder Beziehung bestätigt werden.

Die experimentelle Durchführung der alkalischen Reduktion ist bekannt und verläuft durchaus glatt, sei es, dass man nach Elbs mit

1) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. V, S. 108.



Natriumacetat in neutraler Lösung oder nur in schwach alkalischer Lösung arbeitet. Der Vorgang verläuft elektrisch quantitativ und chemisch nahezu quantitativ; höhere Temperatur unterstützt durch Erhöhung der Leitfähigkeit die Ausnutzung der Stromenergie. Der chemische Vorgang der Azobenzolbildung ist von Haber[1]) und Bamberger[2]) klargelegt. Entweder führt eine Wasserabspaltung aus zwei Molekülen Phenylhydroxylamin oder Kondensation von Nitro- bezw. Nitrosobenzol mit Hydrazobenzol, dem Reduktionsprodukt des Azoxybenzols, zum Azobenzol. Ich habe die Bearbeitung dieser Fragen beiseite gelassen, um nicht in fremdes Arbeitsgebiet überzugreifen; nur sei betont, dass nach meiner Ansicht bei Anwendung stark wirkender Rührer die erste Reaktion wohl in den Vordergrund treten kann, da bei der fortwährenden Zerstreuung der Kathodenschichten eine Reduktion des Azoxybenzols zu Hydrazobenzol kaum in nennenswerter Weise auftreten kann, so lange immer neues Nitrobenzol gegen die Kathode geschleudert wird. Denn die Reduktion des letzteren ist der Vorgang, welcher einer geringeren Energie bedarf und sich daher wohl zunächst vollziehen wird. Sobald Verarmungserscheinungen an Nitrobenzol an der Kathode in wirksamer Weise auftreten, wird die Kondensation von Hydrazobenzol und Nitrobenzol in den Vordergrund treten, wenn die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten diese Reaktion ermöglicht oder begünstigt

Die Ausführung der gesamten Reduktion ist einfach und ohne weiteres verständlich, so dass die Beschreibung eines Versuches genügen mag.

In einen Thoncylinder von der beschriebenen Grösse und Einrichtung wird zunächst reines Quecksilber eingegossen, sodann eine Lösung von 10,8 g Nitrobenzol (= 8 g Azobenzol) in 100 ccm Alkohol, welcher 2 g Natriumhydrat oder Natriumacetat enthält, hinzugefügt und mit Stromdichten von 3 bis 5 Amp., welche bei der Quecksilberkathode einer Intensität von ca. 0,2 bis 0,5 Amp. entsprach, mit 9 Ampère-Stunden die Reduktion zum Azobenzol durchgeführt. Man muss genau darauf achten, dass kein Hydrazobenzol im Elektrolyten sich befindet und nötigenfalls, wenn es sich durch einen Ueberschuss an Strommenge gebildet hat, durch einen Luftstrom die Oxydation zum Azobenzol bewerkstelligen, da sonst bei dem folgenden Säurezusatz direkte Umlagerung des Hydrazobenzols stattfindet und natürlich die Vorteile seiner Umlagerung in statu nascendi durch reichlichere Diphenylinbildung verloren gehen.

Als Anodenflüssigkeit benutzte ich eine wässerige Lösung von Natriumsulfat, die durch die Wanderung der Natrium-Ionen eine Anreicherung der Kathodenlösung an freiem Alkali herbeiführt. Es zeigte sich, dass ein entsprechender Ueberschuss an Schwefelsäure zur Kompensation dieses Vorganges nötig ist.

Sobald die Azophase erreicht ist, was sich aus den angegebenen Daten unter Berücksichtigung des etwa frei entweichenden Wasserstoffs — eine Erscheinung, welche bei keinem glatt durchgeführten Versuch eingetreten ist — leicht berechnen lässt, unterbricht man den Strom und setzt nun, wenn die Kathodenlösung sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, unter emsiger Thätigkeit des Rührers 25 g Schwefelsäure in 50 ccm Alkohol gelöst durch den Rückflusskühler in kleinen Portionen zu, wobei sich die Lösung nicht über 30° bis 35° erwärmt.

Sodann schaltet man den Strom in entsprechender Stärke ein und führt die Reduktion bis zum Benzidinsulfat durch, welches sich, wie bereits beschrieben, rein weiss abscheidet und durch Waschen völlig rein erhalten wird. Die Ausbeute an Benzidin beträgt 57% bis 59% des angewandten Nitrobenzols, entsprechend 76% bis 80% der Theorie.

IV. Reduktion des Nitrobenzols zu Azoxybenzol.

Eine einfache, elektrolytische Methode zur Darstellung des Azoxybenzols ist bisher noch nicht bekannt gegeben. Zwar ist es das in saurer und alkalischer Reduktion stets entstehende Produkt, welches fast bei allen nicht völlig durchgeführten Elektrolysen auftritt; die Ausbeuten jedoch in Bezug auf den Strom, wie auf die Substanz waren durchaus mangelhaft, wenn man von einem kleinen Versuch Habers[1])

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie Bd. XXXII, S. 271 (mit C. Schmidt).

2) Chemische Berichte Bd. XXXIII, S. 274 u. a. O.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie Bd. IV, S. 507.



absicht, welcher durch die Begrenzung des Kathodenpotentials die Azoxyphase festgehalten hat.

Das Azoxybenzol entsteht durch Kondensation von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin, wie von Bamberger und dem letzt erwähnten Forscher nachgewiesen worden ist. Ferner setzt sich Phenylhydroxylamim unter Einwirkung von freiem Alkali in Azoxybenzol und Anilin um, wenn die Gegenwart oxydierender Agentien ausgeschlossen ist. Um die Anilinbildung zu vermeiden, muss man die Reduktionsgeschwindigkeit mithin so niedrig halten, dass die erste Kondensation glatt verläuft, ohne durch Anreicherung an Phenylhydroxylamin das Eintreten der zweiten Reaktion zu ermöglichen. Das lässt sich durch Regelung der Stromintensität leicht erreichen. Arbeitet man nun in alkoholisch-alkalischer Lösung, so findet man trotz aller Kautelen, wie Begrenzung des Kathodenpotentials und starker Rührwirkung, stets Azobenzol, auch wenn man den Versuch vorzeitig unterbricht. Es scheint mithin, als ob die Kondensation zweier Moleküle Phenylhydroxylamin zu Azobenzol in alkoholisch-alkalischer Flüssigkeit stets mit eintritt, oder dass immer die Bedingungen vorliegen, welche Bildung von Hydrazobenzol und dessen Kondensation mit Nitrobenzol zu Azobenzol ermöglichen.

Es zeigte sich nun, dass bei Suspension des Nitrobenzols in wässeriger Natronlauge die elektrolytische Reduktion Azoxybenzol liefert, ohne dass, auch bei grossem Ueberschuss an Strommenge, Azobenzol auftritt.

Bamberger[1]) und seine Schüler haben nachgewiesen, dass Phenylhydroxylamin in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien durch Luftsauerstoff im wesentlichen zu Azoxybenzol und Nitrobenzol oxydiert wird, wobei ersteres als Kondensationsprodukt von zunächst entstehendem Nitrosobenzol mit Phenylhydroxylamin, letzteres als Oxydationsprodukt des Nitrosobenzols aufzufassen ist, während in luftfreier wässeriger Natronlauge Azoxybenzol und Anilin resultieren.

Im Kathodenraum kann die Wirkung des Luftsauerstoffs vernachlässigt werden. Die stetige Neubildung des Nitrosobenzols und aus letzterem die des Phenylhydroxylamins führt bei der grossen Kondensationsgeschwindigkeit dieser beiden Produkte den ganzen Prozess auf die Azoxybenzolbildung. Jedenfalls tritt eine Kondensation des Phenylhydroxylamins zu Azobenzol, wie sie Bamberger bei der Einwirkung äthylalkoholischen Kalis beobachtet hat, bei wässeriger Natronlauge nicht ein, und das ist der Grund des Fehlens von Azobenzol.

Denn wenn Azoxybenzol auch, wie von H. Schmidt und G. Schultz[1]) beobachtet, durch Destillation mit Eisenfeilen unter Sauerstoffentziehung direkt in Azobenzol übergeführt werden kann, so liegt bis jetzt kein Anhaltspunkt dafür vor, dass man bei den milderen Eingriffen reduzierender Mittel bei gewöhnlicher Temperatur das Azobenzol als Reduktionsprodukt des Azoxybenzols auffassen kann.

Es war noch die Frage, ob es gelingt, die Anreicherung von Phenylhydroxylamin vollständig zu vermeiden, um Anilinbildung, sei es durch einfache Reduktion, sei es durch Zerfall des Phenylhydroxylamins in Azoxybenzol und Anilin auszuschliessen.

Die notwendigen Bedingungen lassen sich nun elektrolytisch leicht erreichen; die wesentlichste und notwendige Voraussetzung für den guten Verlauf des Versuches ist die Thätigkeit des Rührers, mit dessen Hilfe man trotz der geringen Löslichkeit des Nitrobenzols in Alkali selbst bei hohen Stromdichten quantitative Stromausbeute erreichen kann. Die Hauptfunktionen des Rührers sind die Verhütung von störenden Verarmungserscheinnngen an der Kathode und die Herstellung einer stets an Nitrobenzol gesättigten Lösung mit grosser Geschwindigkeit.

Zur Ausführung dieses Versuches werden 10 g Nitrobenzol in 80 ccm zwei- bis vierprozentiger wässriger Alkali- oder Alkalisalzlösung suspendiert und die Flüssigkeit in der schon geschilderten Anordnung entweder mit einer Quecksilber- oder einer Nickeldrahtnetz-Kathode im Thoncylinder der kathodischen Einwirkung des Stromes unterworfen. Als Anodenflüssigkeit benutzt man eine verdünnte Lösung von Natriumsulfat, welche schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist, als Anode ein Platinblech.

1) Chem. Berichte Bd. XXXIII, S. 271, Lieb. Ann. Bd. 311, S. 78.

1) Chem. Berichte, Bd. XII, S. 483.



Bei Verwendung von festen Metallkathoden wählt man am besten diese selbst als Rührer. Ein Gasabzugsrohr mündet unter einem Messcylinder zur Beobachtung etwaiger Wasserstoffentwicklung.

Nachdem das Rührwerk in kräftige Thätigkeit gesetzt ist, schaltet man den Strom mit einer Kathodendichte von 5 bis 7 Amp. ein und führt die Elektrolyse bis zur regelmässigen Wasserstoffentwicklung durch. Theoretisch werden für 10 g Nitrobenzol 6,57 Ampère-Stunden verbraucht; ein Verbrauch von 7 Ampère-Stunden genügt vollständig zur Durchführung des Versuches.

Die Kathodenflüssigkeit ist nach Beendigung der Elektrolyse mit einem hellgelben Oel erfüllt, welches beim Umschütteln alsbald fest wird. Durch Wasserdampf werden Spuren Anilin und etwas Azoxybenzol übergetrieben; Azobenzol konnte in keinem Versuche nachgewiesen werden, ein Beweis auch dafür, dass trotz des Stromüberschusses sich kein Hydrazobenzol aus dem Azoxybenzol gebildet hatte. Das rückständige Oel wird nunmehr ausgeäthert, ebenso wie das angesäuerte Dampfdestillat, und die ätherischen Auszüge mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Azoxybenzol in den bekannten Krystallen vom Schmelzpunkt 36⁰ in einer Ausbeute von ca. 90% der Theorie.

Bei dieser Darstellung des Azoxybenzols ist das Diaphragma zwischen Anoden- und Kathodenlösung überflüssig, da die Kondensation zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol sehr schnell verläuft und das letztere gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist.

Ebenso leicht und in derselben Ausführung lässt sich Azoxytoluol aus *o*-Nitroluol darstellen, welches in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 59 bis 60⁰ gewonnen wird.

V. Reduktion des Azoxybenzols zu Benzidin.

Diese Reduktion verläuft ebenso, wie die des Azobenzols zu Benzidin; die für diese Elektrolyse ermittelten Verhältnisse liessen sich mit gutem Erfolge auf die Azoxybenzol-Reduktion übertragen. Der Stromverbrauch ist bei letzterer natürlich entsprechend höher; er beträgt das Doppelte der Azobenzolreduktion, wenn man beiden Prozessen dieselbe Menge Nitrobenzol zu Grunde legt.

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + H_2$$
$$= C_6H_5NH - HNC_6H_5,$$
$$C_6H_5N - - NC_6H_5 + 2H_2$$
$$\diagdown O \diagup$$
$$= C_6H_5NH - HNC_6H_5 + H_2O.$$

Es bewähren sich für diese saure Reduktion am besten Quecksilberelektroden in der für das Azobenzol gegebenen Anordnung. Was dort über die Rührthätigkeit, die Stromdichte, die Temperatur etc. ausgeführt ist, gilt auch hier, so dass nur die Azobenzol-Lösung durch die entsprechende Azoxybenzol-Lösung — 9 g Azoxybenzol, 150 ccm Alkohol, 20 g konzentrierte Schwefelsäure — zu ersetzen ist. Die Behandlung der elektrolysierten, von dichtem, weissem Niederschlag erfüllten Kathodenflüssigkeit ist auch die gleiche. Man erhält 80 bis 82% der Theorie an Benzidin. Auch hier entstehen als Nebenprodukte geringe Mengen von Anilin und Diphenylin, während eine Spaltung des Azoxybenzols — bemerkbar durch das eventl. Auftreten von *p*-Amidophenol neben dem Anilin — bei Vermeidung höherer Temperaturen nicht beobachtet wurde.

Es gelingt auch, das in wässriger, verdünnter Schwefelsäure suspendierte Azoxybenzol direkt in Benzidin überzuführen. Ueber diese Versuche, welche noch nicht zum Abschluss gebracht sind, soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Bei der elektrolytischen Darstellung des Benzidins in saurer Lösung kann die Umlagerungsgeschwindigkeit des intermediär auftretenden Hydrazobenzols in ein bestimmtes Verhältnis zur Reduktionsgeschwindigkeit gebracht werden. Hierdurch lassen sich die Bedingungen ermitteln, unter denen das Hydrazobenzol gleich nach seiner Entstehung, also in sehr geringer Konzentration, zu Benzidin umgelagert und die Diphenylinumlagerung sehr in den Hintergrund gedrängt wird.

2. Bei der sauren Reduktion zu Benzidin kann man nicht vom Nitrobenzol ausgehen, da die Zwischenphasen und deren Umlagerungsprodukte, vornehmlich das Phenylhydroxylamin, die Ausbeute an Benzidin sehr beeinträchtigen.



3. Als Ausgangspunkte der sauren Reduktion sind daher Azo- oder Azoxybenzol zu wählen, welche beide elektrolytisch in Alkali- oder Alkalisalzlösung mit vorzüglichen Ausbeuten darstellbar sind und bei ihrer weiteren Reduktion in saurer Lösung mit guten Ausbeuten (ca. 80 %) Benzidin liefern.

4. Für die sämtlichen besprochenen Elektrolysen leisten Quecksilberkathoden die besten Dienste. Eine wesentliche Bedingung für den Verlauf der Versuche, vornehmlich in Bezug auf die Stromausbeute, ist die Thätigkeit der Rührer.

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER NITROKÖRPER.

Von *A. Rohde.*

(Schluss.)

V. Reduktion des Benzoyl-*p*-Nitrodiphenylamins

$$\bigcirc - N - \bigcirc NO_2$$
$$\quad | $$
$$CO$$
$$C_6H_5$$

p-Nitrobenzoyldiphenylamin erhielt ich durch Nitrieren von Benzoyldiphenylamin in Eisessig nach der Vorschrift Hofmanns[1]) und Lellmanns[2]). Würde man das *p*-Nitrobenzoylphenylamin unter den bisher erwähnten Bedingungen reduzieren, so würde unter dem Einfluss des elektrochemisch gebildeten Alkalis die Benzoylgruppe abgespalten und man würde aus dem gebildeten *p*-Nitrodiphenylamin dessen weiter unten beschriebenes Reduktionsprodukt erhalten. Sorgt man jedoch dafür, dass die Reduktionsflüssigkeit nie stark alkalisch wird, also z. B. durch fortgesetzte Neutralisation mit Essigsäure während der Elektrolyse, oder verwendet man an Stelle des üblichen Natriumacetates Ammoniumacetat in der Kathodenflüssigkeit und statt der Soda im Anodenraum Ammoniumcarbonat, so erhält man

p-Azoxybenzoyldiphenylamin

$$\bigcirc - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{CO}{\underset{|}{N}}} - \bigcirc - \underset{\diagdown \; O \; \diagup}{N - N} - \bigcirc - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{CO}{\underset{|}{N}}} - \bigcirc \;.$$

Wir haben hier dann einen derjenigen Grenzfälle, von denen eingangs die Rede war; die Benzoylgruppe hat das Nitramin vor der Reduktion zum Diamin geschützt.

Ich löste 5 g des Nitrokörpers in etwa 250 ccm 85prozentigem Alkohol unter Zusatz von konzentrierter Ammoniumacetatlösung, reduzierte mit Nickeldrahtnetz-Kathode bei ND_{100} bis 6 Ampère. Die Anode aus Blei steht in einer Thonzelle in gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung. Schon kurz nach Beginn der Reduktion, zuweilen auch gegen Ende derselben beginnt eine krystallinische Abscheidung; ist die für die Bildung des Azoxykörpers theoretisch berechnete Strommenge eingeschickt, so beginnt bei der angegebenen Stromdichte Wasserstoffentwicklung, und es entweicht natürlicherweise reichlich Ammoniak. Nach dem Erkalten erhält man einen gelben, blättrig krystallinischen Körper, der aus siedendem Alkohol in kleinen gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 178° krystallisiert. Eine Verbrennung gab folgende Werte:

0,246 g gaben 0,7035 g CO_2 = 78,0 % C,
0,1196 g H_2O = 5,4 % H.
$C_{38}H_{28}N_4O_3$ verlangt 77,6 % C,
5,1 % H.

Benzoyl-*p*-Azodiphenylamin

$$\bigcirc - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{CO}{\underset{|}{N}}} - \bigcirc - N = N - \bigcirc - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\underset{CO}{\underset{|}{N}}} - \bigcirc \;.$$

Sorgt man in dem vorstehend beschriebenen Versuch dafür, dass sich der Azoxykörper während der Elektrolyse nicht ausscheiden kann, indem man die Lösung recht heiss, stets bis fast zum Sieden, erhält, und indem man möglichst konzentrierten Alkohol verwendet, soweit dies in Anbetracht der Leitfähigkeit der Flüssigkeit zulässig ist, so erhält man, nachdem bei ND_{100} bis 5 Ampère die berechnete Strommenge eingeschickt ist, aus der gelben Lösung gelbe blättrige Kryställchen, die in heissem

1) A. 132, 167.
2) B. 15, 826.

Alkohol schwer löslich sind und daraus krystallisiert bei 172° schmelzen. Eine Verbrennung derselben gab folgendes Resultat:

0,120 g gaben 0,349 g $CO_2 = 79,3\,\%\ C$,
0,058 g H_2O $5,4\,\%\ H$,
$C_{38}H_{28}N_4O_2$ verlangt $79,4\,\%\ C$,
$5,2\,\%\ H$.

Verseift man die Krystalle vom Schmelzpunkt 172° durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali, so erhält man gelbe nadlige Krystalle vom Schmelzpunkt 183°, die wahrscheinlich den Azokörper:

⬡—NH—⬡—N=N—⬡—NH—⬡

darstellen dürften.

VI. Reduktion von *p*-Nitrodiphenylamin.

Das *p*-Nitrodiphenylamin stellte ich mir nach Lellmann (l. c.) durch Verseifen des Benzoylderivates mit alkoholischem Kali dar. Die Reduktion wurde unter den üblichen Bedingungen, also mit Natriumacetatzusatz vorgenommen; ich gelangte so zu

p-Amidodiphenylamin
⬡—NH—⬡NH_2.

Reduziert man so lange, bis die für die Bildung eines Azokörpers theoretisch nötige Strommenge eingeschickt ist, wobei ND_{100} bis 15 Ampère für 10 g betragen darf, so erhält man eine gelbrote Lösung, die sich an der Luft schnell blaugrün färbt und keinen Azokörper enthält, sondern neben unverändertem Nitrokörper bereits *p*-Amidodiphenylamin, das nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Filtrieren aus der heissen Flüssigkeit in fast farblosen glänzenden Blättchen als Sulfat auskrystallisiert.

Ich reduzierte nach dieser Beobachtung so lange, bis deutliche Wasserstoffentwicklung eintrat; hierbei entfärbt sich die Flüssigkeit; filtriert man sie noch heiss in so viel verdünnte Schwefelsäure, dass sie saure Reaktion zeigt, so krystallisiert beim Erkalten das in kaltem Wasser schwer lösliche Sulfat des *p*-Amidodiphenylamins in fast farblosen glänzenden Blättchen. Ausbeute an Sulfat 70% der Theorie. Aus dem Sulfat konnte ich mit wässerigem Ammoniak die freie Base herstellen, sie schmolz bei 60°, wie verlangt.

Es eignet sich diese Reduktion zur präparativen Darstellung des *p*-Amidodiphenylamis.

Dass aus dem *p*-Nitrodiphenylamin kein Azokörper, sondern ein Amidokörper entsteht, erklärt sich in ähnlicher Weise, wie ich oben bei der Reduktion des *p*-Nitrodimethylanilins angegeben habe; es bildet sich zuerst das Phenylhydroxylaminderivat, dieses giebt ein Chinondiimid, und aus diesem wird durch die Reduktion *p*-Amidodiphenylamin:

NO_2		$NHOH$		NH		NH_2
⬡	→	⬡	→	⬡ (=NH / =N)	→	⬡
NH		NH		N		NH.
⬡		⬡		⬡		⬡ .

Es ist danach auch verständlich, warum das Benzoylnitrodiphenylamin einen Azoxykörper giebt, denn bei ihm kann kein Chinondiimid entstehen:

⬡—N(—COC_6H_5)—⬡$NHOH$ ⬡—N=⬡=NH,

die Benzoylgruppe hindert dessen Bildung.

VII. Reduktion von *p*- und *o*-Nitranilin.

Reduziert man *p*-Nitranilin in der üblichen Weise unter Anwendung von Natriumacetat und Nickeldrahtnetz-Kathode, so wird bei ND_{100} bis 20 Ampère bis fast gegen Ende der Reduktion sämtlicher elektrochemisch erzeugter Wasserstoff verschluckt. Gegen Ende muss man die Stromdichte erheblich verringern, da sonst Wasserstoffentwicklung eintritt. Giesst man die so erhaltene schwach gelbliche Lösung in so viel heisse verdünnte Schwefelsäure, dass die Flüssigkeit sauer reagiert, so krystallisiert beim Erkalten das Sulfat des *p*-Phenylendiamins in fast farblosen glänzenden Blättchen. Ausbeute bis 86% der Theorie. Die Reduktion kann man mit Vorteil zur präparativen Darstellung des *p*-Phenylendiamins benutzen.

Die Erklärung des Vorganges gestaltet sich nach dem schon oben Gesagten sehr einfach. Es wird aus *p*-Nitranilin zunächst *p*-Amidophenylhydroxylamin, daraus Chinondiimid

und dieses geht durch Reduktion in *p*-Phenylendiamin über:

$$C_6H_4(NO_2)(NH_2) \longrightarrow C_6H_4(NHOH)(NH_2) \longrightarrow C_6H_4(=NH)(=NH) \longrightarrow C_6H_4(NH_2)(NH_2).$$

Für das *o*-Nitranilin sind die Erscheinungen bei der elektrochemischen Reduktion ganz ähnliche; man erhält nach beendigter Reduktion mit anfangs ND_{100} bis 18 Ampère Stromdichte keine Spur Wasserstoffentwicklung, erst gegen Ende muss man naturgemäss mit der Stromdichte heruntergehen. Es wird bis zur deutlichen Wasserstoffentwicklung reduziert, man erhält eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit; diese wird zweckmässig mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf etwa die Hälfte ihres Volumens durch Destillation konzentriert. Beim Erkalten der so gewonnenen schwefelsauren Lösung krystallisiert das Sulfat des *o*-Phenylendiamins in nur wenig gefärbten glänzenden Blättchen aus; durch Konzentrieren der davon abgesaugten Mutterlauge kann man noch einen Teil des Sulfates gewinnen; ich erhielt aus 10 g *o*-Nitranilin gegen 8 g Sulfat, entsprechend einer Ausbeute von 70 % der Theorie. Mit Eisenchlorid giebt das Produkt die für *o*-Phenylendiamin charakteristische Diamidophenazin-Reaktion:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_4(NH_2)_2 - 6H$$

$$= H_2C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle C_6H_2(NH_2)_2.$$

Auch beim *o*-Nitranilin eignet sich die elektrochemische Reduktion zur präparativen Darstellung des *o*-Phenylendiamins. Zur Erklärung des Reduktionsvorganges haben wir folgendes Schema (siehe oben *p*-Nitranilin):

$$C_6H_4\begin{matrix} NO_2 \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} NHOH \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Mit diesen Resultaten scheint mir nun auch das verschiedenartige Verhalten des *o*- und *p*-Nitranilins gegenüber dem *m*-Nitranilin bei der elektrochemischen Reduktion genügend aufgeklärt. Das aus dem *m*-Nitranilin zuerst entstehende *m*-Amidophenylhydroxylamin kann kein Chinondiimid bilden, muss also einen Azokörper geben, wie dies ja bereits von Elbs und Kopp[1]) nachgewiesen ist.

VIII. Reduktion des α-Nitro-β-Naphtyläthyläthers $C_{10}H_6(NO_2)OC_2H_5$.

Ich reduzierte zuerst unter den sonst üblichen Bedingungen, indem ich die für die Bildung eines Azokörpers theoretisch nötige Strommenge einleitete; dabei färbte sich die anfangs hellgelb gefärbte Lösung stark gelbbraun; beim Abkühlen schied sich eine grosse Menge unveränderten Nitrokörpers aus und durch Wasser wurde eine harzige, in Salzsäure lösliche Substanz gefällt. Die salzsaure Lösung gab mit Eisenchlorid zuerst eine tiefblaue Lösung, später eine braune, flockige Abscheidung, es war also vermutlich ein Amin in Lösung. Ich reduzierte deshalb ein anderes Mal so lange, bis deutliche Wasserstoffentwicklung eintrat. Die anfangs gelbbraune Lösung hellt sich dabei etwas auf. Nach beendigter Reduktion neutralisierte ich mit Salzsäure, filtrierte von kleinen Mengen Verunreinigungen ab und dampfte ein. Aus der konzentrierten heissen Flüssigkeit krystallisierten beim Erkalten, namentlich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure, glänzende, bräunlich gefärbte Blättchen, das salzsaure Salz des α-Amido-β-Naphtyläthyläthers. Man kann dies aus heisser, verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle fast farblos erhalten, die Krystalle färben sich jedoch an der Luft sehr schnell violett bis schwarz. Eine Halogenbestimmung bestätigte meine Vermutung über die Natur der Blättchen, sie waren salzsaurer α-Amido-β-Naphtyläthyläther.

0,1175 g gaben 0,0795 g $AgCl$ = 16,7 % Cl,
$C_{12}H_{14}NOCl$ verlangt 16,0 % Cl.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **V**, 108.



α-Azoxy-β-Naphtyläthyläther

$$\begin{array}{c} \quad O \\ HN \qquad\qquad NH \\ H \; OC_2H_5 \; C_2H_5O \; H \\ H \;\; H \qquad H \;\; H \\ HH \qquad HH \end{array}$$

Als ich den Nitroäther unter Verwendung von Ammoniumacetat reduzierte, wie dies beim *p*-Benzoylnitrodiphenylamin angegeben ist, erhielt ich bald nach Beginn der Elektrolyse eine Abscheidung goldgelber, glänzender Blättchen, deren Menge sich einem Maximum nähert, um später wieder durch weitere Reduktion zu verschwinden, derart, dass als einziges fassbares Endprodukt der Reduktion der Amidonaphtoläther des vorigen Versuches entsteht. Im günstigsten Falle erhielt ich aus 10 g Nitroäther etwa 2,5 g dieser Blättchen bei einem Stromverbrauch von 2 Ampèrestunden. Diese gelben Blättchen sind fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Aceton und Petroläther; aus heissem Eisessig oder Benzol, in denen sie auch nur wenig löslich sind, konnte ich sie leidlich umkrystallisieren; sie schmelzen dann bei 205°. Eine Verbrennung und Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2335 g gaben 0,6360 g CO_2 = 74,3 % C,
0,1220 g H_2O = 5,8 % H.

0,1415 g gaben 9,4 ccm N bei
18° und 746 mm = 7,6 % N.
$C_{24}H_{22}N_2O_3$ verlangt 75,0 % C,
5,7 % H,
7,3 % N.

Ich halte die Substanz für den Azoxykörper der oben angeführten Konstitution.

Mit Zinn und Salzsäure können die gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 205° reduziert werden; sie gehen allmählich in Lösung. Aus dieser Lösung konnte ich nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff durch Krystallisation glänzende farblose Blättchen erhalten, welche die gleichen Eigenschaften wie das salzsaure Salz des α-Amido-β-Naphtyläthyläthers besitzen. Charakteristisch für dieses ist seine Reaktion mit Eisenchlorid; in wässeriger Lösung entsteht damit eine intensiv blaue Flüssigkeit, die sich beim Aufkochen unter Missfärbung zersetzt; äusserst geringe Spuren des Amidoäthers kann man auf diese Weise erkennen.

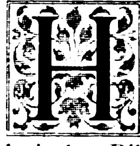
Eine Verbrennung des salzsauren Salzes gab nachstehende Werte:

0,1284 g gaben 0,3012 g CO_2 = 64,9 % C,
0,0752 g H_2O = 6,5 % H.
$C_{12}H_{14}NOCl$ verlangt 64,4 % C,
6,2 % H.

Giessen, Phys.-Chem. Laboratorium.

BEMERKUNGEN ZU DER ABHANDLUNG DES HERRN O. DONY-HÉNAULT: ÜBER DIE SYNTHESE VON ORGANISCHEN SUBSTANZEN AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *K. Elbs* und *F. Foerster*.



Herr Dony-Hénault hat in seiner zweiten Mitteilung über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege[1]) die elektrolytische Bildung des Jodoforms behandelt und dabei die Versuche, welche wir früher in Gemeinschaft mit Herz bezw. mit Meves veröffentlicht haben[2]), einer Kritik unterzogen, welche uns zu einigen Bemerkungen veranlasst.

Er hat zunächst nach dem Nernst-Glaserschen Verfahren die Zersetzungsspannung einer mit Soda versetzten Jodkaliumlösung einmal ohne und einmal mit Alkoholzusatz untersucht und dabei gefunden, dass in beiden Fällen genau die gleiche Spannung für die Abscheidung der Jodionen notwendig ist. Er schliesst daraus mit Recht, dass der Alkohol dem Jodion gegenüber nicht als Depolarisator wirkt.

Merkwürdigerweise glaubt nun Dony-Hénault, dass dieses Ergebnis im Widerspruch stehe mit der von uns für die elektrolytische Bildung des Jodoforms angenommenen Gleichung:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + 10J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7HJ,$$

durch welche, wie er annimmt, eine „exakte Darstellung" des Vorganges gegeben werden sollte. Es handelt sich hier um ein vollständiges Missverständnis, und es ist nicht leicht, einzusehen, wie dasselbe zu stande kommen konnte.

1) Diese Zeitschrift 7, 57.

2) Diese Zeitschrift 4, 113 und 268.

In unseren beiden Abhandlungen ist jene Gleichung einer anderen gegenübergestellt, nach welcher das zweite Kohlenstoff-Atom der zur Jodoformbildung verbrauchten Alkoholmoleküle nicht bis zur Kohlensäure, sondern nur bis zur Ameisensäure oxydiert wird. Es war eine sehr wichtige Aufgabe, festzustellen, welche von beiden Möglichkeiten der Wirklichkeit entsprach, um die von einer bestimmten Strommenge zu erwartende Ausbeute an Jodoform zu ermitteln. Wenn wir uns dann nach unseren Versuchen für die oben genannte Gleichung entschieden, so erlaubt der Wortlaut unserer Ausführungen nur, in dieser Gleichung den Ausdruck der stöchiometrischen Verhältnisse zu erblicken, in denen bei der Jodoformsynthese die Mengen der beteiligten Anfangs- und Endprodukte stehen.

Dass wir eine Depolarisation des Jods durch den Alkohol bei der Jodoformsynthese gar nicht annehmen konnten, lehrt übrigens sofort ein Blick auf eine nach der einen oder anderen unserer Vorschriften in Gang gesetzte Elektrolyse. Denn man sieht bei gut geleiteter Operation stets, wie Wolken von freiem Jod von der Anode herabsinken und alsdann in der Flüssigkeit verschwinden, um an ihre Stelle Schleier von glitzernden Jodoformkryställchen treten zu lassen, dass die Jodoformbildung bei der Elektrolyse also ein ausgesprochen sekundärer Vorgang ist. Wenn nun Dony-Hénault an der elektrolytischen Synthese des Jodoforms die Anwendbarkeit seiner Untersuchungsmethode darthun wollte, um durch dieselbe neues Licht in bereits ausgeübte elektrolytische Operationen zu bringen, so müssen wir dieses Beispiel als hierfür nicht eben glücklich gewählt bezeichnen, da hier das Knickpunktsverfahren zu keinem anderen Ergebnis führt, als zu dem, welches jeder, der elektrolytisch Jodoform darstellt, mit blossem Auge sofort beobachten muss und sicher auch stets beobachtet hat.

Weiterhin wendet sich Dony-Hénault der Rolle der Soda, bezw. des daraus entstehenden Hypojodits bei der Jodoformbildung zu und behandelt diesen Punkt sehr ausführlich. Dabei sagt er u. a.: „Es ist nicht ausgeschlossen (!), dass das Jod an der Elektrode auf das Natriumkarbonat einwirkt, welches man dem Elektrolyten zugesetzt hat“; und ferner: „.... Zusammen mit dieser Festsetzung würde die Abwesenheit der Depolarisation der J-Ionen in Gegenwart von Alkohol vorhersehen lassen, dass das Jodoform in der elektrolytischen Synthese sich aus sekundärer Einwirkung des Alkohols und der Reaktionsprodukte des entladenen Jods auf das alkalische Karbonat bilden muss, und nicht, wie es die Gleichung von Elbs und Herz verlangt, durch Einwirkung von Jod auf Alkohol entsteht.“

Nachdem wir dargethan haben, dass die Angabe des Scheringschen Patentes, zur Jodoformgewinnung eine wässerig-alkoholische Jodkaliumlösung zu elektrolysieren, dahin zu ergänzen ist, dass deren Elektrolyten zur Erreichung des genannten Zweckes eine bestimmte Menge Soda zugeführt werden muss, und nachdem wir ganz eingehend die Wege angegeben haben, welche geeignet sind, die für eine gute Ausbeute unerlässliche geringe Alkalität des Elektrolyten aufrecht zu erhalten, haben wir obige und ähnliche Bemerkungen in der Dony-Hénaultschen Arbeit nicht ohne Befremden gelesen.

Unter den möglichen Reaktionsprodukten des Jods auf das alkalische Karbonat führt Dony-Hénault dann auch das Hypojodit an, meint aber, dass von vielen Chemikern angenommen werde, dass diese Substanz „in freiem Zustande nicht existenzfähig sei“. Demgegenüber mag u. a. nur auf die Arbeiten von Taylor[1]) oder von Schwicker[2]) verwiesen werden, sowie darauf, dass auch ein kurzes Kompendium der anorganischen Chemie wie das von v. Richter-Klinger den Hypojoditen und ihrer Säure einen Abschnitt widmet. Die Chemiker, auf welche die Dony-Hénaultsche Bemerkung zutrifft, dürften also nicht eben zahlreich sein.

Trotzdem nun der Einfluss des Alkalihypojodits auf den Verlauf der elektrolytischen Jodoformdarstellung in einer unserer Arbeiten eingehend erörtert ist, wiederholt Dony-Hénault alle diese Dinge in seiner Theorie der Bildung des Jodoforms.

Für den Kernpunkt derselben, die Annahme, dass die unterjodige Säure, und nicht freies Jod,

1) Chem. News 76, 17 und Chem. Centralbl. 1900, I, S. 844.

2) Zeitschr. für physikalische Chemie 16, 303.

die Entstehung des Jodoforms veranlasse, erbringt er zudem einen „direkten Beweis", indem er nach Lippmann eine Lösung von freier unterjodiger Säure darstellt und diese bei Gegenwart von Alkalikarbonat und Jodkaliun auf Alkohol einwirken lässt.

Auch hiermit beweist Dony-Hénault nur längst Bekanntes. Denn welcher wesentliche Unterschied besteht wohl zwischen der obigen Versuchsausführung und der Art, wie der jedem Chemiker geläufige Alkoholnachweis durch die Jodoformreaktion vorgenommen wird? Hierfür hat vor 30 Jahren Lieben[1]) die Vorschrift gegeben, als Reagens „einige Körnchen Jod und wenig Tropfen Kalilauge (soviel als zur Herstellung einer farblosen Lösung notwendig ist)" zu nehmen. Demgemäss weiss wohl heut jeder mit der Sache vertraute Chemiker, dass die Jodoformbildung nicht unmittelbar durch freies Jod, sondern durch das aus diesem und dem zum Vorgang unerlässlichen Alkali zunächst entstehenden Hypojodit erfolgt. In der einzigen im Meyer-Jakobsenschen Lehrbuch[1]) für das Jodoform gegebenen Bildungsgleichung wird daher auch ohne weiteres dieser Auffassung Rechnung getragen. Ob es sich für die durch Soda alkalisch gemachte Lösung um unterjodige Säure oder ihre Alkalisalze (d. h. ihre Ionen) handelt, ist zur Zeit nicht zu entscheiden. Die theoretische Kenntnis der Chemiker über die Jodoformbildung war also seit Jahren schon diejenige, welche jetzt Dony-Hénault entwickelt hat.

In seinen Darlegungen über die Jodoformbildung hat also Herr Dony-Hénault bekannte Thatsachen aufs neue eingehend bewiesen, weil er auf Grund unvollkommener eigener Information vermeintlich falsche Auffassungen und Behauptungen anderer richtig stellen zu müssen glaubte.

Giessen und Dresden, im Oktober 1900.

1) Lieb. Ann. Suppl. 7, 219.

1) Bd. I, S. 541.

ZUR KENNTNIS DES PLUMBISULFATES.

Von *K. Elbs* und *F. Fischer*.



Schon in der Zeitschrift für Elektrochemie **6**, 47 hat der eine von uns kurz über Bildung und Eigenschaften des Plumbisulfates $Pb(SO_4)_2$ und zweier seiner Doppelsalze, des Kaliumplumbisulfates $K_2Pb(SO_4)_3$ und Ammoniumplumbisulfates $(NH_4)_2\,Pb(SO_4)_3$, berichtet. Diese kurzen Angaben werden im folgenden erweitert und ergänzt.

Durch Umsetzung anderer Salze des vierwertigen Bleies ist es bisher noch nicht befriedigend gelungen, Plumbisulfat (Bleidisulfat) zu gewinnen. Hutchinson und Pollard (Journ. Chem. Soc. **69**, 212) hatten mit Bleitetracetat ein negatives Ergebnis; B. Brauner erhielt aus Bleitetrafluorid, welches er während zweier Monate mit konzentrierter Schwefelsäure von Zeit zu Zeit auf 100° erwärmte, gelbe Krusten, die mit Wasser Bleisuperoxyd lieferten und als Bleidisulfat angesprochen wurden. Bleitetrachlorid wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure nicht verändert, während aus dem gelben Ammoniumplumbichlorid $(NH_4)_2\,Pb\,Cl_6$ unter diesen Bedingungen Bleitetrachlorid als Oel ausgeschieden wird.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mennige oder Bleisuperoxyd lassen sich Produkte gewinnen, welche mehr oder minder Bleidisulfat enthalten, aber eine vorteilhafte Gewinnung derselben in annähernd reinem Zustande nicht gestatten.

In befriedigender Weise gelingt die Darstellung von Plumbisulfat durch Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen Bleielektroden unter nachstehend beschriebenen Bedingungen.

Ein als Anodenraum dienendes, geräumiges Glasgefäss und eine darin aufgehängte Thonzelle als Kathodenraum werden mit reiner Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,7 bis 1,8 gefüllt. Die Anoden bestehen aus zwei blanken Walzbleiplatten, die Kathode aus einer Bleirohrschlange mit langen, über die Seiten des Glasgefässes heruntergebogenen Enden, welche mit



Schläuchen zur Zu- und Abfuhr von Kühlwasser verbunden sind. (Die Gummischläuche dürfen nicht dem von den Anoden aufsteigenden ozonhaltigen Sauerstoffgase ausgesetzt sein, weil sie sonst rasch undicht werden.) Man elektrolysiert mit einer Stromdichte von 2 bis 6 Amp. auf 1 qdm und hindert durch zeitweise Kühlung im Kathodenraum ein Ansteigen der Wärme im Anodenraum über 30⁰. (Je höher die Temperatur ist, um so leichter findet Bleisuperoxydabscheidung durch hydrolytische Spaltung des Disulfates statt; zugleich nimmt die nutzlose Sauerstoffentwicklung zu, so dass praktisch bei etwa 40⁰ die zulässige obere Temperaturgrenze liegt.) Meist erscheint in der Anodenflüssigkeit bald eine weisse Trübung, und allmählich setzt sich auf dem Boden des Anodenraumes ein weisser Schlamm ab, rohes Plumbisulfat, während die blassgrünlichgelb gefärbte Flüssigkeit eine Lösung von Bleidisulfat in Schwefelsäure ist. Sollten sich während der Elektrolyse auf den Anodenplatten braune Flecken von Bleisuperoxyd bilden, so zieht man die Anoden aus der Flüssigkeit, wäscht sie mit angesäuerter Natriumnitritlösung, reibt sie mit Sand trocken und setzt sie wieder ein. Zweckmässig verwendet man eine reichliche Menge Anodenflüssigkeit; denn diese konzentriert sich während des Versuches, und ihre Leitfähigkeit nimmt um so rascher ab, je geringer die Menge ist. Man kann bei einiger Vorsicht übrigens während der Elektrolyse die Anodenflüssigkeit, wenn ihr Widerstand allzusehr gestiegen ist, verdünnen, indem man durch Kühlung die Temperatur möglichst erniedrigt und an der Gefässwand kalte, verdünnte Schwefelsäure unter dem Flüssigkeitsspiegel langsam zutreten lässt.

Nach einigen Stunden entfernt man aus dem Apparate die Thonzelle und die Elektroden, nachdem man etwa den Anoden aufsitzende Salze in die Säure hinein abgeschabt hat, rührt den Bodensatz auf und giebt den ganzen Inhalt des Anodenraumes in eine gut schliessende Stöpselflasche. Hier setzt sich nach einigen Tagen der grösste Teil des Plumbisulfates als Schlamm zu Boden; an den Wänden und auf der Oberfläche des Schlammes scheidet sich oft eine beträchtliche Menge des Salzes in Gestalt weisser, undeutlich krystalliner Körner aus.

Die Stromausbeute schwankt und beträgt durchschnittlich 60 % der theoretischen an unreinem Plumbisulfat. Unter Schwefelsäure von 1,7 spez. Gewicht hält sich das Salz bei Zimmerwärme und im Dunkeln anscheinend unbegrenzt; denn nach Ablauf von 1 ½ Jahren hat eine Probe ihren Oxydationswert nicht merklich durch Sauerstoffabgabe geändert und auch kein Bleisuperoxyd infolge hydrolytischer Zersetzung abgeschieden.

Um das trockene Bleidisulfat zu erhalten, giesst man die Schwefelsäure ab und streicht den Schlamm auf Thonplatten, welche man über Schwefelsäure einige Stunden in den Exsiccator legt; dann überträgt man die Masse auf neue Thonplatten, lässt wieder einige Zeit im Exsiccator liegen und setzt dies Verfahren fort, bis man ein ganz trockenes Pulver erhält, welches sich beim Aufbewahren in trockener Luft nicht verändert. Die so gewonnene Substanz besteht zu 60 bis 85 % aus Plumbisulfat; der Rest ist Plumbosulfat. Die körnig abgeschiedene Substanz ist viel reiner; man kann davon einigermaassen grössere Mengen erhalten, wenn man vor Unterbrechung der Elektrolyse die Temperatur etwa eine Stunde lang auf 40 bis 50⁰ steigen lässt, die annähernd klare, blassgrüngelbe Anodenflüssigkeit abhebert und gut verstopft kalt stehen lässt. Das in der Wärme leichter lösliche Salz scheidet sich dann allmählich in körnigen Krusten aus, deren Gehalt an Bleidisulfat zwischen 85 bis 99 % schwankt. Den am Boden des Anodenraumes abgelagerten Schlamm verarbeitet man auf gewöhnliche Weise.

Eine befriedigende Reinigung der Hauptmasse des Reaktionsproduktes ist uns bisher nicht gelungen, da es an einem guten, gegen Bleidisulfat indifferenten Lösungsmittel fehlt.

Wenn die Bleidisulfatbildung richtig im Gange ist, gehen die Bleianoden gleichmässig in Lösung und werden dabei so blank, als ob sie frisch amalgamiert wären; sie gleichen in Farbe und Glanz eher blankem Zink als Blei.

Bei Stromdichten unter 0,5 Amp. auf 1 qdm entsteht fast ausschliesslich Plumbosulfat, wie man ja auch von vornherein erwarten kann, dass die entladenen Säureanionen, wenn sie ausreichend Blei vorfinden, damit das Sulfat des zweiwertigen Bleies und erst, wenn bei höheren

Stromdichten dies nicht mehr zutrifft, das Sulfat des vierwertigen Bleies bilden. Stromdichten über 10 Amp. auf 1 qdm eignen sich nicht wegen allzugrosser Erwärmung in der Nähe der Anoden.

Durch Elektrolyse einer Lösung von Bleisulfat in konzentrierter Schwefelsäure mit Platinanoden erhält man kein Bleidisulfat. Dies dürfte zum Teil daher rühren, dass zu wenig Bleisulfat in Lösung ist und deshalb die Schwefelsäureanionen nach ihrer Entladung unter Sauerstoffentwicklung zerfallen mangels ausreichender Gelegenheit, sich an Bleisulfat zu addieren. Von grösserer Bedeutung jedoch ist wohl der Umstand, dass Bleisulfat einerseits und Bleipersulfat in saurer Lösung oder freie Ueberschwefelsäure anderseits sich gegenseitig unter Sauerstoffentwicklung zerstören:

$$Pb \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>SO_2 \quad \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>SO_2 + Pb \begin{cases} O>SO_2 \\ O \\ | \\ O \\ O>SO_2 \end{cases}$$

$$= 2\,Pb\,SO_4 + 2\,SO_3 + 2\,O;$$

$$Pb\,(SO_4)_2 + H_2\,S_2\,O_8 = Pb\,SO_4 + H_2\,SO_4 + 2\,SO_3 + 2\,O.$$

Nun bildet sich zweifellos bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure von 1,70 bis 1,84 spez. Gewicht an einer Platinelektrode etwas Ueberschwefelsäure, und selbst dann, wenn man annimmt, dass dieselbe, bevor sie die oben angedeutete Reaktion eingeht, durch die Schwefelsäure in die Caro sche Säure umgewandelt wird, so ändert das am Ergebnis nichts, da auch das Caro sche Reagens, wie besondere Versuche gezeigt haben, das Plumbisulfat unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Plumbisulfat ist ein ganz undeutlich krystallines Pulver, weiss, jedoch meist mit einem Stich nach grünlichgelb, schwer löslich mit blassgrüngelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und in Pyroschwefelsäure. Mit allen sonst üblichen Lösungsmitteln geht es entweder chemische Umsetzungen ein oder es löst sich nicht in denselben. Durch Bestimmung des Oxydationswertes und des Bleigehaltes wurde festgestellt, dass eine gesättigte Lösung des rohen Salzes in konzentrierter Schwefelsäure bei 30^0 in 100 ccm 0,345 g Plumbisulfat neben 0,030 g Plumbosulfat enthält; diese Zahlen sind übrigens nur als annähernder Mittelwert anzusehen und sollen auch nicht besagen, dass das Plumbisulfat als solches gelöst ist; vielmehr scheint diese Lösung Plumbisulfatschwefelsäure $H_2\,Pb\,(SO_4)_3$ zu enthalten, entsprechend dem Kaliumplumbisulfat $K_2\,Pb\,(SO_4)_3$, was wohl nicht als eigentliches Doppelsalz, sondern als Kaliumsalz der Plumbischwefelsäure anzusprechen ist.

Wasser zersetzt das Plumbisulfat augenblicklich in Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, bezw. dessen Hydrate. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt um so rascher hydrolytische Spaltung, je verdünnter sie ist; bei etwa 1,650 bis 1,653 spez. Gewicht und Zimmerwärme liegt die Grenze für diese Reaktion. Je konzentrierter die Schwefelsäure ist, desto stärker darf man erwärmen, beispielsweise mit Säure von 1,70 spez. Gewicht bis auf 50^0, ehe Bleisuperoxyd sich abscheidet. In Säure vom spez. Gewicht 1,80 und höher ist die hydrolytische Spaltung des Salzes ausgeschlossen; hier tritt bei etwa 100^0 Sauerstoffentwicklung ein:

$$Pb\,(SO_4)_2 = Pb\,SO_4 + SO_3 + O.$$

Konzentrierte kalte Salzsäure löst Bleidisulfat mit gelber Farbe leicht auf zu Bleitetrachlorid, bezw. Bleitetrachlorid-Chlorwasserstoffsäure; auf Zusatz von Chlorkalium oder Chlorammonium scheiden sich nach einigem Schütteln und leichtem Erwärmen die bekannten gelben Krystalle von Kaliumplumbichlorid $K_2\,Pb\,Cl_6$ oder Ammoniumplumbichlorid $(NH_4)_2\,Pb\,Cl_6$ aus. Eisessig nimmt Plumbisulfat unter teilweiser Umwandlung in Plumbiacetat reichlich auf; löst man das Disulfat in kleinen Anteilen in Eisessig unter Erwärmung auf 40 bis 50^0, so krystallisiert beim Abkühlen reichlich Bleitetracetat in weissen Nadeln aus. Kalte, konzentrierte, mit Eisessig schwach angesäuerte Natriumacetatlösung löst Bleidisulfat klar auf unter Bildung von Natriumplumbiacetat; verdünnt man diese Lösung, so trübt sie sich bei Zimmerwärme nach einiger Zeit, beim Erhitzen sogleich, durch Abscheidung von Bleisuperoxyd. Plumbisulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches in den meisten Fällen in der nämlichen Art, aber energischer, wie Bleisuperoxyd wirkt. Sind die Lösungen der zu oxydierenden Substanz sehr verdünnt, so zeigt sich erst die hydrolytische Spaltung, sonst aber ist kein Bleisuperoxyd, sondern sofortiger Uebergang in Plumbosulfat zu bemerken. Ferrosalzlösungen



werden bei Zimmerwärme zu Ferrisalz, Alkohol zu Aldehyd oxydiert; Oxalsäure liefert Kohlensäure. Aus verdünnten Halogen-Wasserstoffsäuren werden die Halogene frei gemacht. Jod wird in Jodsäure übergeführt.

In einem Ueberschuss von kalter, 20prozentiger Natronlauge löst sich Bleidisulfat leicht auf; der Nachweis, ob hierbei Natriummetaplumbat:

$$Pb(SO_4)_2 + 6\,Na\,OH = O\,Pb(O\,Na)_2 + 2\,Na_2\,SO_4 + 3\,H_2\,O$$

oder Natriumorthoplumbat:

$$Pb(SO_4)_2 + 8\,Na\,OH = Pb\,(O\,Na)_4 + 2\,Na_2\,SO_4 + 4\,H_2\,O$$

sich bildet, steht noch aus.

Diese alkalische Lösung liefert beim Neutralisieren mit einer Säure einen rotbraunen, voluminösen Niederschlag, der genau wie Eisenoxydhydrat aussieht. In kalter Salzsäure löst er sich zu Bleitetrachlorid, in Eisessig zu Bleitetracetat, in Alkali zu Plumbat. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt nebeneinander Bleisuperoxyd, Bleisulfat und Sauerstoff, aber keine fassbare Menge Bleidisulfat. Lässt man den rostfarbigen Niederschlag an der Luft bei Zimmerwärme trocknen, so färbt er sich allmählich dunkler, verliert seine grosse Reaktionsfähigkeit und wandelt sich schliesslich in dunkelbraunes Bleisuperoxyd um.

Da das elektrolytisch dargestellte Plumbisulfat stets mehr oder minder mit Plumbosulfat verunreinigt ist, so wurde bei der Analyse jeweils der Oxydationswert und der Bleigehalt, öfters auch der (SO_4)-Gehalt bestimmt in der Weise, dass das Salz mit viel verdünnter Salpetersäure und einem Ueberschuss von $\frac{n}{10}$-Oxalsäure bis zum Verschwinden des Bleisuperoxyds erwärmt und die noch vorhandene Oxalsäure mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wurde; hierauf geschah die Bestimmung des Bleies, bezw. der Schwefelsäure.

Doppelsalze des Plumbisulfates. Plumbisulfat bildet mit den Sulfaten von Ammonium, Kalium, Rubidium und Caesium rein gelb gefärbte Doppelsalze; näher untersucht wurden das Ammonium- und das Kaliumsalz. Man kann dieselben aus der vom Bleidisulfat abgegossenen Schwefelsäuremutterlauge gewinnen, wenn man in diese feingepulvertes Kaliumsulfat oder Kaliumkarbonat, bezw. die entsprechenden Ammoniumsalze einträgt, unter Umschütteln einige Minuten auf 50 bis 100° erwärmt und die gelb gewordene Flüssigkeit ruhig stehen lässt, wobei die sehr schwer löslichen Doppelsalze als Schlamm sich abscheiden.

Die elektrolytische Darstellung dieser beiden Doppelsalze gelingt ohne Schwierigkeit im nämlichen Apparate, wie er für die Gewinnung des Plumbisulfates beschrieben ist. Wegen ihrer grösseren Beständigkeit kommt es weniger auf die Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen an, sobald erst einmal der Prozess im Gange ist. Anfänglich lässt man die Temperatur auf 40 bis 60° steigen und setzt von Zeit zu Zeit unter Umrühren zur Anodenflüssigkeit etwas gepulvertes Kalium-, bezw. Ammoniumkarbonat oder auch mit verdünnter Schwefelsäure fein angeriebenes Kalium-, bezw. Ammoniumsulfat. Die weitere Behandlung geschieht wie beim Bleidisulfat. Die Stromausbeute beträgt 60 bis 70 %; eine Reinigung ist nicht durchführbar. Beide Doppelsalze zeigen die schon beim Plumbisulfat manchmal störend hervortretende Neigung, mit konzentrierter Schwefelsäure eine etwas gelatinöse, knetbare Masse zu bilden, in verstärktem Grade; ist dieser Zustand einmal eingetreten, so hält es sehr schwer, die Doppelsalze staubtrocken und frei von anhängender Schwefelsäure zu gewinnen. Die Produkte enthalten im Mittel 75 % reine Doppelsalze; der Rest besteht aus Bleisulfat und Alkalisulfat. Wenn man grössere Mengen darstellt, so kann man in dem Schlamme leicht Schichten unterscheiden, die sich durch verschiedene Reinheit ihrer Farbe kennzeichnen; die heller gefärbten sind stärker verunreinigt; schöpft man die am reinsten gelben Schichten möglichst getrennt heraus, so gewinnt man auf diese Art Anteile, deren Reinheitsgrad bis auf 99 % steigen kann.

Ammoniumplumbisulfat $(NH_4)_2\,Pb\,(SO_4)_3$ und Kaliumplumbisulfat $K_2\,Pb(SO_4)_3$ bilden rein gelbe, ganz undeutlich krystalline Pulver. Beide Salze sind in Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,7 in der Kälte fast gar nicht, bei 50° nur sehr wenig löslich; reines Schwefelsäurehydrat löst etwas mehr, rauchende Schwefelsäure ziemlich reichlich. Wenn diese Lösung



an der Luft langsam Wasser anzieht, so scheiden sich die Doppelsalze nicht krystallisiert, sondern pulverig an der Oberfläche der Säure aus. Das Ammoniumsalz ist etwas leichter löslich als das Kaliumsalz; dieses bildet sich schwieriger und zersetzt sich auch schwieriger als das erstere. Gegen Wasser, Eisessig, Natriumacetatlösung, Salzsäure und Natronlauge verhalten sich die Doppelsalze wie das einfache Plumbisulfat; auch die Oxydationswirkungen sind die nämlichen, nur finden infolge der grösseren Beständigkeit der Doppelsalze alle Untersuchungen beträchtlich langsamer statt. Bei der Analyse wurde selbstverständlich neben dem Gehalt an Ammonium, bezw. Kalium und Blei oder (SO_4) stets auch in der nämlichen Portion der Oxydationswert bestimmt, da ja ein völlig reines Material nicht gewonnen werden konnte. Analog dem Ammoniumsalze gelang auch die Darstellung einiger Doppelsalze von Aminen; als gelbe, kaum krystalline Niederschläge wurden Anilin-Plumbisulfat, Dimethylanilin-Plumbisulfat und Diäthylanilin-Plumbisulfat erhalten; eine Analyse unterblieb, doch dürfte kaum ein Zweifel an der Zusammensetzung dieser Verbindungen: $(C_6H_5\,NH_3)_2\,Pb\,(SO_4)_3$ u. s. w., entsprechend der allgemeinen Formel $R_2\,Pb\,(SO_4)_3$ aufkommen.

Zum Schlusse möge noch auf die Bedeutung des Bleidisulfates für den Bleiakkumulator in einer ganz bestimmten Richtung hingewiesen sein. Wenn infolge zu geringer Porosität der aktiven Masse oder übertrieben hoher Ladestromdichte das spez. Gewicht der Säure im Innern der positiven Platte über 1,65 steigt, so ist das entstehende Bleidisulfat beständig; es bildet sich auf dem metallischen Bleigerüste keine metallisch leitende und deshalb schützende Schicht von Bleisuperoxyd, sondern in der Säure lösliches Bleidisulfat, wodurch der Bleikern einfach als lösliche Anode wirkt. Zum Teil setzt sich das Bleidisulfat mit dem Blei zu Bleisulfat um:

$$Pb\,(SO_4)_2 + Pb = 2\,Pb\,SO_4;$$

überwiegend aber liefert es mit der hinzudiffundierenden verdünnten Säure durch hydrolytische Spaltung Bleisuperoxyd. Das so entstandene Superoxyd ist aber nicht krystallin und festhaftend, sondern gelatinös-schlammig. Die Folge der geschilderten Vorgänge ist einerseits ein rasches Anfressen des Bleigerüstes, anderseits eine Störung des Zusammenhaltes zwischen dem harten Bleisuperoxyd der aktiven Masse und dem Bleiträger durch zwischengelagerten Superoxydschlamm, und aus beiden Gründen eine rasche Zerstörung der positiven Platten.

Giessen, im Oktober 1900, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkte der Wirbelatomtheorie. M. Frank. Elektrochem. Zeitschr. **7**, 184—188 (1900). Die Arbeit ist rein spekulativer Natur und es sind keine experimentellen Daten zur Erläuterung oder Bekräftigung der Theorie herangezogen. Im Auszuge sind die Entwicklungen nicht wiederzugeben. H. D.

ELEMENTE.

Ueber das Westonsche Cadmium-Normalelement. Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Herrn Cohen. W. Jaeger und St. Lindeck. Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 98—99 (1900). Die Bemerkung bezieht sich auf den Vortrag von E. Cohen auf der Aachener Naturforscherversammlung (ref. S. 160) über die Unbrauchbarkeit des Cadmiumelementes als Spannungsnormale und auf eine Arbeit gleichen Inhalts (Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 621 [1900]). Verff. halten die von Cohen angestellten Versuche nicht für einen genügenden Grund für die Unbrauchbarerklärung des Cadmiumelementes. Eingehende Messungen in der Reichsanstalt schon vor mehreren Jahren zeigten, dass in der Nähe von $+10^0$ eine für praktische Zwecke ins Gewicht fallende Differenz gegen die von der Reichsanstalt gegebene Formel nicht mehr vorhanden ist. Die Formel lautet:

$$E_t = E_{20} - 0{,}38 \times 10^{-4}\,(t-20) - 0{,}65 \times 10^{-6}\,(t-20)^2 \text{ Volt.}$$



(Auf S. 160 ist betreffs der Formel ein Irrtum unterlaufen, auf den uns Herr Prof. Kohlrausch freundlichst aufmerksam machte.) — Ferner empfiehlt es sich, bei Herstellung von Cadmium-Normalelementen etwas verdünnteres Amalgam als 14,3% zu verwenden, da bei Amalgamen von grösserer Konzentration schon bei Zimmertemperatur zeitliche Aenderungen auftreten. Die von der Reichsanstalt neuerdings hergestellten Elemente enthalten deshalb 13 prozentiges Amalgam, während die Weston-Compagnie jetzt 12,7 prozentiges benutzt. Die Messungen von Cohen beziehen sich aber nur auf 14,3 prozentiges Amalgam. Nach den Erfahrungen der Reichsanstalt sind vorschriftsmässig zusammengesetzte und benutzte Cadmiumelemente als Spannungsnormale vorzüglich brauchbar. Eine ausführlichere Arbeit über die Umwandlungserscheinungen wird angekündigt. H. D.

METALLE.

Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Caesiums. M. Eckardt und E. Graefe. Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 378 bis 342 (1900). Verff. stellten Caesiummetall durch Erhitzen eines nach der Reaktionsgleichung

$$Cs_2CO_3 + 3\,Mg = 2\,Cs + 3\,MgO + C$$

zusammengesetzten Gemisches und Auffangen des abdestillierenden Metalles unter Paraffin her. Die Reduktion ging langsamer als bei Kalium und Rubidium. Die physikalischen Messungen ergaben

Dichte bei 40° . .	1,827,
Schmelzpunkt . . .	26,37° C.,
Leitfähigkeit bei 27°	3,63 (Silber = 100),
spezifische Wärme .	0,04817,
Atomwärme . . .	6,406,
Schmelzwärme f. 1 g *Cs*	3,73 kal.,
spezifisches Gewicht des festen Metalls	1,886.

H. D.

NEUE BÜCHER.

Eine Methode zur vergleichsweisen Bestimmung der Lichtfärbungen von Kohlenwasserstoff-Flammen und elektrischen Glühlampen. Von Dr. R. Heise. Nr. 31 der Mitteilungen aus dem Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Bd. **17**, Heft 1. 1900. S. 207 bis 214. Verlag von J. Springer, Berlin.

Mit Hilfe der Spektralphotometrie kann man bekanntlich die spektrale Zusammensetzung des Lichtes messend bestimmen, wodurch man eine Vorstellung von der Intensität bekommt, mit der die einzelnen Spektralbezirke vertreten sind, doch verlangen solche Untersuchungen Zeit und eine kostspielige Apparatur. Kommt es nur darauf an, die Färbung des Lichtes für das Auge festzustellen, so genügt ein Vergleich mit verschieden stark beanspruchten Normallampen. Für die Bestimmung verwendet Verf. als Normallampen tadellos hergestellte elektrische Glühlampen, die annähernd bei 65 Volt 16 Hefner-Einheiten und einen Verbrauch von 3,5 Watt pro Hefner-Einheit geben. Die Lampen haben bei gleichem Energieverbrauch gleiche Färbung. Die Einstellung geschieht bei Verwendung eines Kontrastphotometers auf gleiche Färbung und gleiche Helligkeit der Kontrastflächen, ersteres durch entsprechende Stromregulierung an der Vergleichslampe, letzteres durch Verschieben des Photometerwagens. Einige Versuchsresultate werden gegeben. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Einladung
zur ausserordentlichen Hauptversammlung
am 15. Dezember 1900, mittags 12 Uhr,
im „Hotel Saxonia“, Berlin W., Königgrätzer Str. 10.

Tagesordnung.

1. Beschluss über eine Beteiligung der Gesellschaft an der Vereinszeitschrift.
2. Satzungsänderungen behufs Eintragung in das Vereinsregister.

Charlottenburg, am 27. November 1900.

J. H. van't Hoff, erster Vorsitzender.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderung.

Nr. 593. Hess, jetzt: Nürnberg, Wölckernstr. 70, II.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 23. 6. Dezember 1900. VII. Jahrgang.

APPARATE ZUR ELEKTROLYTISCHEN ABSCHEIDUNG VON ALKALIMETALLEN AUS ALKALICHLORIDSCHMELZEN.

Von *Arthur Fischer.*

(Mitteilungen aus dem Laboratorium für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie [Prof. Borchers[1])] der königl. techn. Hochschule Aachen.)



Die nachstehend beschriebenen Versuche hatten zwar in erster Linie den Zweck, die Bedingungen der Abscheidung des Natriums direkt aus geschmolzenem Natriumchlorid festzustellen, es wurde jedoch kein grosser Wert auf die Gewinnung absolut reinen Metalles gelegt. Ich konnte daher, selbst auf die Gefahr hin, das ausgeschiedene Metall mit geringen Mengen anderer Alkalimetalle, besonders Kalium, verunreinigt zu erhalten, meine ganze Aufmerksamkeit darauf richten, die Ursachen für die bisher festgestellten Metallverluste zu erkennen und zu beseitigen.

Schon aus früheren Versuchen, besonders aus denen von Grabau und Borchers (vergl. Borchers, Elektrometallurgie, 2. Auflage, S. 60), geht hervor, dass die Metallverluste mit der Temperatur des Elektrolyten steigen. Ich wählte daher nicht reines Chlornatrium, dessen Schmelzpunkt dem Siedepunkte des Natriums zu nahe liegt, sondern ein Gemisch aus äquivalenten Mengen Kalium- und Natriumchlorid. Dass bei der Elektrolyse dieses Salzgemisches, wenn während der Elektrolyse das verbrauchte Chlornatrium ersetzt wird, sich ohne Schwierigkeit ein Natrium erhalten lässt, welches nur durch ganz geringe Mengen (kaum mehr als 1 Proz.) Kalium verunreinigt ist, wurde ja schon durch frühere Versuche festgestellt. Um von dem Material der Schmelzgefässe möglichst unabhängig zu sein, entschied ich mich für elektrische Erhitzung der Schmelze, analog der bei der Aluminiumgewinnung gebräuchlichen Arbeitsweise. Es lag dies um so näher, als die für die Abscheidung des Natriums erforderliche Stromdichte ohnehin so hoch gehalten werden muss, dass man dieselbe zur Aufrechterhaltung des Schmelzflusses nicht wesentlich zu steigern braucht. Bekanntlich arbeitet man mit Stromdichten von 5 bis 10 Ampère auf den Quadratcentimeter.

Um das Verhalten des Chlors und des Natriums gegeneinander nach erfolgter Abscheidung beobachten zu können, arbeitete ich, beide Produkte verloren gebend, in einem Vorversuche ohne jedwede Scheidewand oder sonstige Trennungsmittel. In einem Eisenblechkasten wurde das Salzgemisch eingestampft.

---

1) In meiner Elektrometallurgie (2. Auflage, 1895/1896, S. 39 u. f.) habe ich bei der Besprechung der in grosser Zahl für die Natriumgewinnung in Vorschlag gebrachten Apparate eingehend die Schwierigkeiten hervorgehoben, welche sich der elektrolytischen Scheidung von geschmolzenem Chlornatrium, sowie anderen Alkalichloriden entgegenstellten. Auch in späteren Veröffentlichungen (Nernst und Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie 1896, Bd. 3, S. 208) habe ich die Gründe angedeutet, welche die Einführung der Apparate von Grabau und von mir (Borchers, Elektrometallurgie, 2. Auflage, S. 56 und 57) in den Grossbetrieb verhindert haben. Vielleicht würde die geringe Haltbarkeit der zuletzt genannten Apparate kein Hindernis für ihre allgemeinere Verwendung sein, wenn die Ausbeute an Metall eine befriedigendere gewesen wäre. Es werden jedoch selbst die geringen Mengen, welche ich bei günstigem Verlauf der Elektrolyse mit meinem Apparate erzielt hatte, nicht regelmässig erreicht. Ueber die Gründe der schlechten Ausbeute bestanden bisher nur Vermutungen. Die hohe Dampfspannung, die hohe Diffusionsfähigkeit der elektrolytisch abgeschiedenen Stoffe in dem Elektrolyten, die Möglichkeit der Bildung von Subchloriden und dergleichen mehr wurde zur Erklärung der Verluste angeführt. Um in diese Frage einige Klarheit zu bringen, veranlasste ich Herrn Arthur Fischer, vor einiger Zeit Praktikant in meinem Laboratorium, die Vorgänge bei der Elektrolyse geschmolzener Alkalichloride zu beobachten und die der vorteilhaften Durchführung dieser Arbeit entgegenstehenden Schwierigkeiten nach Möglichkeit zu beseitigen. Herr Arthur Fischer hat sich dieser Aufgabe mit grossem Geschick unterzogen, und ist es ihm auch gelungen, die durch mechanische Vorgänge in der Schmelze verursachten Verluste an Natrium durch einige sehr einfache Apparatkonstruktionen zu beseitigen. W. Borchers.

Einen Eisenstab (Kathode) und eine Kohleanode führte ich dann in dem Salzgemische so nahe zusammen, dass eine kurze Zeit lang ein Lichtbogen entstand, durch welchen aber schnell so viel Salz schmolz, dass sich dieses leitend zwischen die Elektroden einschaltete. Letztere wurden nun bis zur Bildung eines grossen Sumpfes geschmolzenen Salzes (vergl. Fig. 125) auseinandergezogen. Nun stellte sich die überraschende Thatsache heraus, dass das Natrium, selbst in dem auf der Oberfläche der Schmelze von der Anode nach der Kathode gerichteten Strome von Chlorblasen, sehr lange haltbar blieb, sobald es sich zu kleineren oder grösseren, in letzterem Falle abgeplatteten Kugeln, vereinigt hatte. Ja, grössere Kugeln des Metalles hielten sich, absichtlich nach der Anode hingestossen, dort auffallend lange. Das geringe spezifische Gewicht des Natriums, sowie die

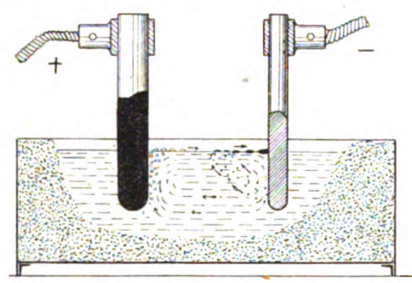


Fig. 125.

Farbe des mit gelber Glut an der Oberfläche der Schmelze verbrennenden Metalles, gestatteten unter den vorliegenden Versuchsbedingungen eine sehr gute Beobachtung auch selbst kleiner Natriumkügelchen; und diesem Umstande ist es zu danken, dass eine der Verlustquellen, und wahrscheinlich die wesentlichste derselben, bei diesem Versuche mit Leichtigkeit aufgefunden wurde. An der Anode steigt bei den hier erforderlichen Stromdichten ein sehr lebhafter Strom von Chlorbläschen in die Höhe, welche sich an der Oberfläche zu grösseren Blasen vereinigen und sich so zum Teil lange halten. Es ist ja leicht verständlich, dass mit den aufsteigenden Chlorblasen auch eine lebhafte Flüssigkeitsströmung in gleicher Richtung an den Anoden entsteht. Die Folge davon ist, dass in den tieferen Schichten der Schmelze eine Strömung nach der Anode hinzu entsteht, während auf der Oberfläche des Bades die Chlorblasen mit der an ihnen adhärierenden und ihnen nachströmenden Flüssigkeit von der Anode weg, also naturgemäss, ganz abgesehen von elektrischen Einflüssen, nach der Kathode hinzu treiben. Die Flüssigkeitsströmung ist so lebhaft, dass die von den unteren Teilen der Kathode sich loslösenden Natriumteile, trotz des durch ihr geringes spezifisches Gewicht bedingten lebhaften Auftriebes, mit der Unterströmung der Schmelze weit von der Kathode in der Richtung nach der Anode fortgerissen werden. Beobachtet man das Bad von oben, so hat es den Anschein, als träte das Natrium nicht an der Kathode, sondern an einer zwischen Anode und Kathode liegenden Stelle auf, um sich erst dann nach der Kathode hinzuziehen. Ich habe den Weg der Flüssigkeitsströmung und der Natriumteilchen in der Schmelze in nebenstehender Skizze (Fig. 125) durch punktierte Linien und Pfeile angedeutet. Bei den aus der Skizze ersichtlichen Dimensionen des Bades treten die Natriumkügelchen etwa in einer Entfernung von 6 bis 10 cm von der Kathode an die Oberfläche.

Nach dieser Beobachtung war es ja naheliegend, die Natriumkügelchen dadurch aufzufangen, dass man die Kathode mit einer Haube umgab, welche weit genug war, um, ein wenig unter die Oberfläche der Schmelze eintauchend, die am weitesten mit fortgerissenen Natriumkugeln noch aufzufangen. Die erste zu diesem Zwecke benutzte Haube ist in den Fig. 126 und 127 abgebildet. Sie bestand aus einer kupfernen Glocke *A*, umgeben mit einem Kühlringe *B*, welcher zwischen den nahe nebeneinanderliegenden Ab- und Zuflussrohren für das Kühlwasser mit einer Scheidewand versehen war, um das Kühlwasser zu zwingen, den ganzen Rohrring zu durchlaufen. Diese Haube war mittels eines Rohrstutzens über die aus einem Eisenstabe bestehende Kathode *K* geschoben. Der Grund für diese Einrichtung war der, dass es sich als notwendig erwies, zuerst bei gehobener Haube, ein so breites Bad zu schmelzen, dass man die Haube in bereits geschmolzenes Salz eintauchen konnte; denn wenn dieselbe die Verbrennung des Natriums an der Oberfläche des Bades verhüten sollte, so musste der untere Rand der Glocke zur Erzielung eines dichten Abschlusses in die glatte Oberfläche der Schmelze selbst eingetaucht werden.

Der Zweck der Kühlung des Glockenrandes war die Schaffung einer erstarrten Kruste von Salz auf dem Glockenrande, um diesen dadurch zu isolieren und somit die Natriumabscheidung auf den Stab *K* und etwa unbedeckt bleibende Teile des Glockeninneren zu beschränken. Der Abfluss des Natriums sollte durch ein Rohr stattfinden, wie es bei der aus Fig. 128 ersichtlichen Zusammenstellung benutzt wurde. Die Kühlung schien in einer Beziehung zu stark zu sein; denn unterhalb der Glocke erstarrte bald das Salz, und an dem der Anode zugekehrten Rande der Glocke trat dann Natrium auf, welches nun durch seine Verbrennung so viel Wärme erzeugte, dass in die Kruste Breschen gelegt wurden, in denen nun die Natriumabscheidung ungehindert ihren Fortgang nahm.

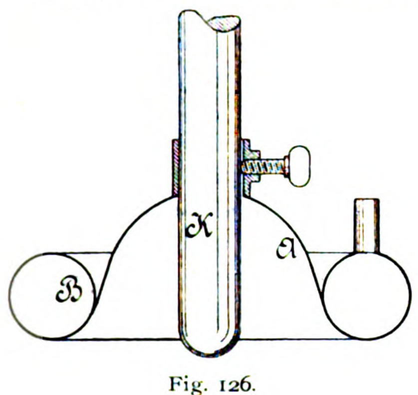


Fig. 126.

Fig. 128.

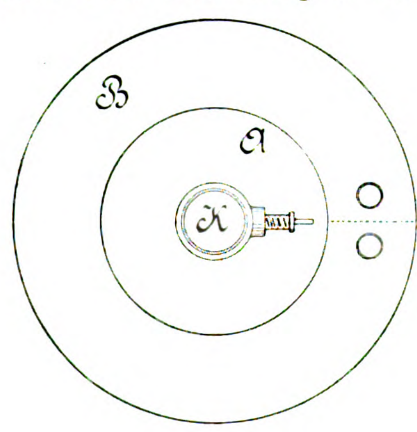


Fig. 127.

Ich glaubte diese Uebelstände durch Anwendung einer grösseren Glocke beseitigen zu können. Um alle entbehrlichen Apparatteile zu beseitigen, wurde das Abflussrohr so starkwandig gewählt, dass es gleichzeitig die Funktionen der Kathode mit übernehmen konnte (vergl. Fig. 128). Die Schutzglocke erhielt eine ovale Form und wurde, nachdem das Bad hinreichend lang und breit war, so über die Kathode gestülpt, dass der vordere Rand nach den bisherigen Beobachtungen alle Natriumkügelchen auffangen musste; er wurde ausserdem etwas tiefer in die Schmelze versenkt wie der hintere Rand, welcher dort lediglich den Abschluss der Luft zu bewirken hatte. Aber auch in diesem Falle trat nach ganz kurzer Zeit Natrium an dem der Anode gegenüberliegenden Aussenrande des Kühlringes auf, dessen Menge sich trotz des hier von der Anode frei zuströmenden Chlors schnell mehrte. Ein zweiter kleiner Unfall führte auf die Entdeckung der Ursache dieser Erscheinung. Nachdem auf dem Glockenrande sich das Auftreten von Natrium bemerkbar gemacht hatte, verging nur eine kurze Zeit, bis das Kupferrohr undicht wurde. Es trat Wasser an dem hinter der Kathode liegenden Rande auf die Schmelze, weshalb der Versuch unterbrochen werden musste. Als nun nach Verdampfen des Kühlwassers die Glocke abgehoben wurde, zeigte sich, dass das Kühlrohr an der oberhalb der röhrenförmigen Kathode liegenden Stelle ohne Zweifel durch Elektrolyse leck geworden war. Trotz der Kühlung war demnach die zum Teil erstarrte Schmelze noch leitfähig genug geblieben, dass sich die Glocke als Zwischenelektrode in den Stromkreis einschalten konnte. Hierdurch erklärt sich auch das Auftreten des Natriums an dem der Anode zugekehrten Glockenrande, und das Ueberelektrolysieren von Kupfer von dem Glockenrande auf die ursprüngliche Kathode.

Ein nochmaliger Versuch, ebenfalls mit einer am Rande gekühlten Glocke, bestätigte diese

46*

Annahme auf das bestimmteste. Während des Aufsetzens der Glocke auf das Bad wurde nämlich der Strom unterbrochen, bis sich am Glockenrande eine hinreichend kalte Kruste von Salz gesammelt hatte. Als nun der Strom wieder eingeschaltet wurde, blieb der Glockenrand lange Zeit frei von Natrium. Die Kruste wurde aber infolge der starken Erwärmung von

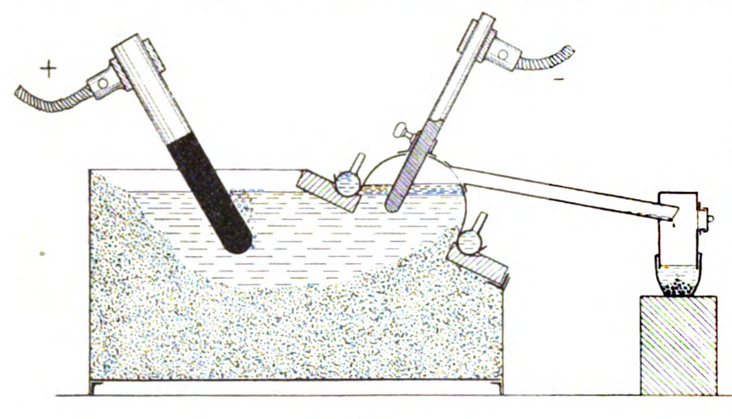


Fig. 129.

der einen, und der starken Kühlung von der anderen Seite rissig; und als beim Einwerfen von frischen Salzbrocken in das Bad zwischen Glocke und Kathode hier die Oberfläche des Bades etwas mehr erstarrt war, als mir zur

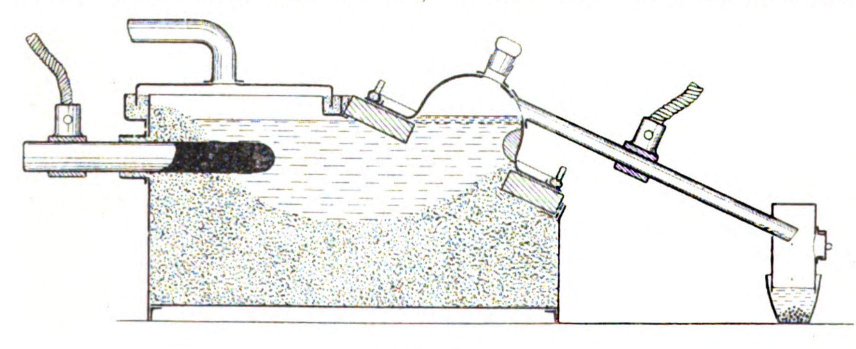


Fig. 130.

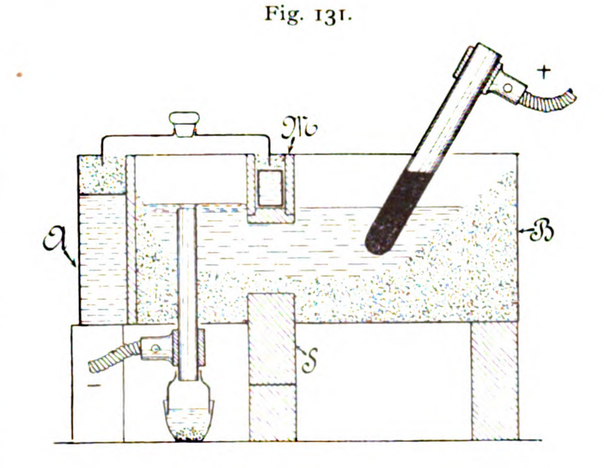
freien Entwicklung des Chlors gut erschien, und ich die Kruste durchbrechen musste, löste sich auch unglücklicherweise ein Stück der Kruste an dem Glockenrande mit ab. Es trat glühende Schmelze an den Kühlring, und in demselben Momente, noch ehe die Schmelze Zeit fand, sich abzukühlen, trat hier Natrium auf. Die Glocke war wiederum Zwischenelektrode geworden; aber es war damit auch ein Weg angedeutet, die beobachteten Uebelstände zu beseitigen. Diejenigen Metallteile der Kathodenzelle, welche von der Stromleitung auszuschliessen waren, mussten möglichst schon vor dem Eintauchen in die Schmelze mit einer zuverlässigen Isolation versehen werden, deren Wirkung durch Kühlung zu sichern war; denn Isolatoren, welche an sich bei Arbeiten mit geschmolzenen Salzen wirksam bleiben, giebt es nicht. Die negativen Ergebnisse der Versuche von Grabau bei Herstellung isolierender Zellen zum Auffangen von Leichtmetallen, sowie besonders die Arbeiten von Nernst über elektrolytische Leitung bei höheren Temperaturen haben uns ja über diesen Punkt hinreichend aufgeklärt. Nur wenn das Isoliermaterial hinreichend kalt gehalten wird, bleibt es in Apparaten mit höheren Temperaturen wirksam. — Ein Material, welches selbst beträchtliche Temperaturdifferenzen zwischen nahe liegenden Stellen vertragen kann, ohne zu reissen, ist der Marmor. Um nun die ursprünglich gewählte Glocke an ihrem unteren Rande durch Marmor zu isolieren, gebe ich dem Apparate die folgende Form (Fig. 129). Der Salzbehälter wurde an einer Seite abgeschrägt und mit Winkeleisen zum Halten einer durchlochten Marmorplattte versehen, auf welche nun, selbstverständlich über die Oeffnung, die Kupferglocke gesetzt wurde. Das Einschmelzen des Salzes erfolgte wie zuvor. Der Versuch war in einer Beziehung ein Erfolg, indem die Entwicklung von Natrium ausserhalb der Glocke nicht mehr stattfand; aber nach wenigen Stunden war der Glockeninhalt wieder erstarrt. Auf die Veranlassung dieses nun schon mehrfach beobachteten Uebelstandes komme ich später noch zurück. Eine Verlegung des Kühlringes etwas weiter vom eigentlichen Glockenrande weg (vergl. Fig. 130) brachte neue Störungen mit sich, ohne die alten zu beseitigen.

Der Wunsch, speziell die Kathodenzelle, wenn auch nur von Zeit zu Zeit, beobachten zu können, führte dann zu folgender Einrichtung des Apparates (vergl. Fig. 131 und Fig. 132).

Zwei Blechkasten *A* und *B* werden gegen eine aus Steinen *S* und Marmor *M* gebildete Mittelwand gesetzt. Die Blechkasten sind an den dieser Mittelwand zugekehrten Seiten und oben offen. Auch ist die Mittelwand so gebaut, dass beide Kasten kommunizieren. Die Oeffnung in der Mittelwand wird von einem aus Marmorplatten gebildeten Troge oben bedeckt, in welch letzterem zur Erhaltung der Marmorplatten ein Kühlkörper eingesetzt ist. Die Kathode bildet gleichzeitig das Ablaufrohr für das Natrium. Der Kathodenbehälter muss durch einen Wassermantel gekühlt werden und ist mit dünnen Marmorplatten ausgekleidet, damit das Natrium nicht an die Metallwände tritt und diese als Kathoden mit einschaltet. Als anfangs ein nicht gekühlter Kasten angewandt wurde, bahnte sich die Schmelze nach einigen Stunden einen Weg an der Mittelwand nach aussen. Die zusammengestellten offenen Kasten werden mit Kochsalz ausgekleidet; nur dort, wo der Schmelzsumpf gebildet werden soll, füllt man mit $KCl + NaCl$ auf, so viel Raum lassend, dass man einen Eisenstab von der Kathodenzelle aus und die Kohleanode etwa in der Mittelwandöffnung einander zur Einleitung des Einschmelzens von Salz nähern kann. Zieht man nun allmählich die Elektroden auseinander, bis auch an dem Natrium-Ablaufrohr Schmelze steht, so kann man dieses als Kathode einschalten und den Eisenstab herausziehen. Man füllt dann allmählich Salz nach. Sobald die Schmelze an die Unterseite der Marmorbrücke reicht, wird der Kathodenraum mit einem eisernen Deckel bedeckt, dessen Verschluss durch eine um den Kastenrand laufende, mit Salzpulver gefüllte Rinne bewirkt wird. Oberhalb des Natriumablaufrohres ist ein mit Metallstöpsel leicht zu verschliessender Rohrstutzen vorgesehen, durch welchen man den Zustand der Kathodenzelle beobachten und Störungen beseitigen kann.

Da nach einiger Zeit die Schmelze dort, wo sich der Anodenkasten an die ihn von dem Kathodenraume isolierenden Steinplatten legte, sich Bahn brach und auslief, so wurde die Zweiteilung des Kastens verlassen und innerhalb eines grossen Blechkastens eine Kathoden-

Fig. 131.



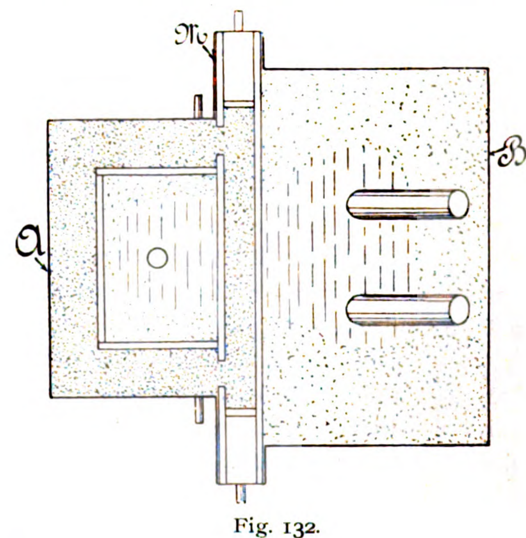


Fig. 132.

zelle dadurch geschaffen, dass zunächst ein Kühlkasten mit Marmorplattenbekleidung, dann

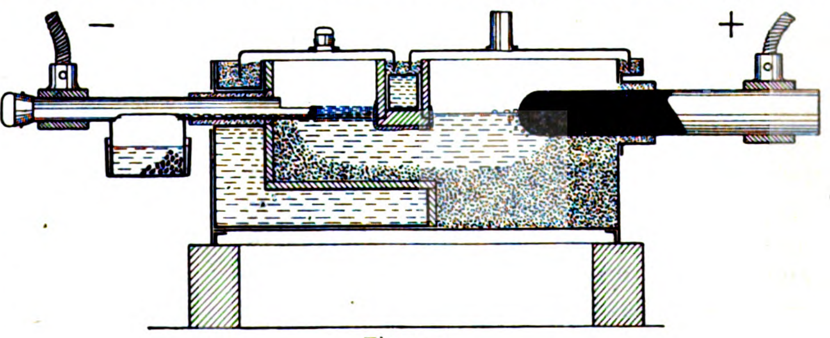


Fig. 133.

die bereits vorher benutzte gekühlte Brücke eingesetzt wurde.

Der Apparat hatte damit die in Fig. 133 dargestellte Form erhalten. Die Elektroden

werden bei dieser Anordnung horizontal gelegt, doch sollte trotzdem die Kathode gleichzeitig wieder das Abflussrohr für das Natrium bilden.

Ein wesentlicher Erfolg war mit diesem Apparate erreicht; es ging keine Spur Natrium mehr unter der Scheidebrücke hindurch, und waren somit die durch die Flüssigkeitsströmungen verursachten Natriumverluste vollständig beseitigt.

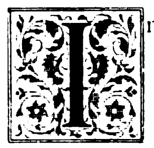
Ganz nach Wunsch arbeitete dieser Apparat auch noch nicht, soweit nämlich die Abführung des Natriums aus der Kathodenzelle in Betracht kommt. Sammelt sich so viel Natrium auf der Oberfläche an, dass dieselbe annähernd bedeckt ist, so wird damit natürlich die Kathodenfläche vergrössert, also die hier erwünschte Stromdichte verringert. Es tritt dann leicht der Uebelstand ein, dass die Schmelze in der Kathodenzelle zu kalt wird und infolgedessen allmählich erstarrt. Während dieses Vorganges bildet sich dann in den zähflüssigen und allmählich fest werdenden Salzmassen ein in den Anodenraum hineinwachsender, mit Natrium sich füllender Kanal, so dass bei Eintritt dieses Uebelstandes die Elektrolyse dann im Anodenraume sich fortsetzt, wo natürlich alles Natrium verloren geht. Um auch diesen Uebelstand zu beseitigen, sind seit Beendigung meiner Versuche in den oben genannten Laboratorien noch weitere Versuche mit Kathoden angestellt, durch welche das abgeschiedene Natrium so schnell entfernt wird, dass sich grössere Mengen davon im Kathodenraume nicht mehr ansammeln können und die Stromdichte damit konstant bleibt. Diese Vorrichtung soll den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden.

Aachen, im Mai 1900.

ZUR THERMODYNAMIK DER CHLOR-KNALLGASKETTE.

Von *Iwan Akunoff.*

(Aus dem elektrochemischen Institute an der Universität Göttingen.)



In der Zeitschrift für Elektrochemie, 48, 49, 1900, hat Herr Erich Müller einige Betrachtungen über das Entladungspotential des Chlors angestellt; dieselben erscheinen mir, soweit ich sie überhaupt habe verstehen können, den gewichtigsten Bedenken ausgesetzt. Die Unhaltbarkeit von Herrn Müllers Annahme, dass Chlor in normaler HCl-Lösung nicht bei 1,31 Volt (gegen Wasserstoff gemessen) wie bisher angenommen, sondern erst oberhalb 1,7 Volt entladen wird, folgt schon aus der einfachen Wahrnehmung, dass bei der Elektrolyse von 3 norm. HCl schon bei 1,4 bis 1,5 Volt deutlich freies Chlor auftritt.

Ferner sei erwähnt, dass die Thatsache, dass man die elektromotorische Kraft der Chlor-Knallgaskette bei verschiedenen Säurekonzentrationen aus dem Chlorwasserstoffdruck derselben berechnen kann (siehe „Die Dampfspannung homogener Gemische von Dr. Dolezalek, Zeitschrift für physikalische Chemie **26**, 321), direkt beweist, dass der stromliefernde Prozess in einer Salzsäurebildung besteht.

Da schliesslich die kleine thermodynamische Studie, die ich in folgendem mitteile, uns die Reversibilität der Chlor-Knallgaskette exakt beweisen dürfte, so kann ich es mir wohl ersparen, auf die zahlreichen Einwände einzugehen, die gegen Herrn Müllers Betrachtungen zu erheben sind. — Um die Affinität der in dieser Kette verlaufenden Reaktion zu ermitteln, habe ich, wie es mir von Herrn Prof. Nernst vorgeschlagen wurde, den Temperaturkoëffizient dieser Kette bestimmt.

Analoge Messungen für die Knallgaskette sind von Smale ausgeführt, die gezeigt haben, dass die Knallgaskette eine reversible Kette sei (Zeitschrift für physikalische Chemie **14**, 577).

Ist uns die elektromotorische Kraft einer umkehrbaren galvanischen Kombination bekannt, so können wir die Affinität der stromerzeugenden Reaktion aus der Helmholtzschen Formel

$$E = q + T\frac{dE}{dT}$$ ausrechnen.

In dieser Formel ist q die unbekannte Grösse, die die Wärmetönung der stromliefernden Reaktion ausdrückt.

Als Elektrolyt habe ich eine mit Salzsäure angesäuerte konzentrierte KCl-Lösung angewendet.

Als Elektrode bediente ich mich zweier *Pt*-Platten, von denen die für den Wasserstoff bestimmte platiniert wurde. Die *Cl*-Elektrode blieb blank. Um das Lösen des Platins durch Chlor möglichst zu vermeiden, wurden die Gase, sowohl Chlor als Wasserstoff, nicht unmittelbar auf elektrolytischem Wege, sondern aus Braunstein und Salzsäure, resp. aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure dargestellt und zu den Elektroden geleitet. Die ganze Anordnung des Apparates war ungefähr so, wie sie von Dr. Dolezalek in seinen Untersuchungen über „die Dampfspannung homogener Gemische" (Zeitschrift für physikalische Chemie **26**, 321) angegeben ist. Als Normalelement wurde das Weston-Element mit der elektromotorischen Kraft 1,0188 Volt bei 13 bis 15 ^{0} C. angenommen. Die Spannung der Kette wurde nach dem Kompensationsverfahren gemessen. Die Messungen wurden erst nach etwa achtstündigem Durchleiten der Gase begonnen, nachdem die Luft aus dem Apparate vollständig ausgetrieben und die Elektroden gesättigt waren. Die kleinen Schwankungen in der Spannung der Kette rührten, wie die Bestimmungen der einzelnen Potentiale der Elektroden gegen eine Kalomel-Elektrode zeigten, von der Veränderlichkeit der Chlor-Elektrode her. Bei o ^{0} änderte sich die elektromotorische Kraft der Kette nach achtstündigem Hindurchleiten der Gase in folgender Weise:

Zeit.	Elektromotor. Kraft.
0 Min.	1,37044 Volt
3 „	1,37044 „
6 „	1,37044 „
9 „	1,37130 „
15 „	1,37200 „

Für die Ermittelung des Temperaturkoëffizienten sind zwei Bestimmungen der Spannung der Kette in einem Thermostat gemacht bei o ^{0} und bei 36 ^{0} und konstant gebliebenem atmosphärischen Druck.

Bei o ^{0} C. $E_0 = 1{,}37125$ Volt
„ 36 ^{0} „ $E_{36} = 1{,}34221$ „
Differenz: — 0,02904 Volt.

$$\text{Also } \frac{dE}{dT} = -\frac{0{,}02904}{36} = -0{,}000855 \text{ Volt.}$$

Die elektromotorische Kraft bei 18 ^{0}

$$E_{18} = 1{,}35685 \text{ Volt.}$$

E_{18} und $T\frac{dE}{dT}$ ausgedrückt in Kalorien geben:

$$E_{18} = 1{,}35685 \cdot 23110 = 31357 \text{ Kalorien.}$$

$$T\frac{dE}{dT} = 0{,}000855 \cdot 291 = 23110 = 5750 \text{ Kal.}$$

Aus der Formel

$$q = E + T\frac{dE}{dT} \text{ ist}$$

$q = 31357 + 5750 = 37107$ Kal., also so gross ist die Wärmetönung der stromerregenden Reaktion bei konstant gebliebenem Druck.

Nun haben wir nach Thompson

$$H + Cl - HCl = 22000 \text{ Kal.}$$
$$HCl + aq - HCl\,aq = 17300 \text{ „}$$
$$H + Cl + aq - HCl\,aq = 39300 \text{ Kal.}$$

In unserem Falle war der Elektrolyt dreifach normale HCl in konzentrierter KCl-Lösung. Um die Bildungswärme bei dieser Konzentration zu bekommen, ist noch von 39300 Kal., welche die Bildungswärme bei unendlicher Verdünnung bedeuten, die Verdünnungswärme 3 norm. HCl bis unendlich abzuziehen.

Die Verdünnungswärme 3 norm. HCl in konzentrierter KCl-Lösung wurde kalorimetrisch bestimmt. Das Kalorimeter enthielt 1142,5 g Wasser. Für den Versuch wurde 10 ccm der Lösung angewendet, welche also 1,095 g HCl enthielt. Die Wärmeentwicklung war 43,38 Kal. Also für 1 g-Mol HCl (36,5 g) 1620 Kal. Diese Messungen[1]) konnte man mit einer Genauigkeit bis 1 % machen.

Die Bildungswärme in unserer Kette ist folglich 39300 — 1620 = 37680 Kal. Aus der Helmholtzschen Formel ergaben sich

= 37107 Kal.

Die Uebereinstimmung ist also hinreichend gut. Die kleine Abweichung ist wohl auf die Veränderlichkeit der Chlorelektrode zurückzuführen.

Ist die Chlor-Knallgaskette (wie Herr Müller annimmt) eine $H \mid O$-Kette

$$H_2 \mid HCl \mid HClO,$$

wo der Sauerstoff sich von $HClO$ abspaltet und mit Wasserstoff das Wasser giebt, nach der Reaktion

$$H_2 + HClO = H_2O + HCl,$$

1) Die Verdünnungswärme der KCl-Lösung war nach meinen kalorimetrischen Bestimmungen verschwindend klein und deshalb nicht in Rechnung gezogen.



so ergeben sich 38850 Kal. als Wärmetönung dieser Reaktion.

Bei der $HClO$-Zersetzung in HCl und Sauerstoff werden entwickelt 9300 Kal.[1]), bei der H_2O-Bildung entstehen 68400 Kal.[2]), oder die Wärmetönung für $^1/_2$ (H_2O) ist

$$= \frac{68400 + 9300}{2} = 38850 \text{ Kal.}$$

Man könnte schliesslich annehmen, dass es sich um eine gewöhnliche Wasserstoff-Sauerstoff-Kette handelt. In diesem Falle wird die Wärmetönung des stromliefernden Prozesses

$$^1/_2 \, (H_2O) = \frac{68400}{2} = 34200 \text{ Kal.}$$

Wir sehen also, dass die Wärmetönungen in beiden Fällen sowohl von der experimentell, als auch theoretisch ermittelten ziemlich abweichen.

Zum Schluss sei mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, für die vielfachen Unterstützungen meinen aufrichtigen Dank auszudrücken.

1) Allgem. Chem., W. Ostwald, Bd. 2, 106.
2) Ibid. 98.

ÜBER DIE ANFORDERUNGEN, WELCHE AN KOHLE ALS ELEKTRODENMATERIAL ZU STELLEN SIND.

Von *F. Winteler*.

(Laboratorium von Prof. Dr. Dieffenbach-Darmstadt.)



Die verschiedenen elektrolytischen und elektrothermischen Prozesse, zu welchen Kohle als Elektrodenmaterial verwendet wird, stellen nicht dieselben Ansprüche an die chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben.

Zu dem einen ist eine Kohle verwendbar, welche zu andern durchaus untauglich ist, und umgekehrt.

Es ist nicht uninteressant, die Verhältnisse einer näheren Prüfung zu unterziehen und diejenigen Eigenschaften festzustellen, welche für die einzelnen Prozesse verlangt werden müssen. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens der Elektrodenkohlen ist bedingt einesteils durch chemische Verunreinigungen anorganischer und organischer Natur, andernteils aber durch die physikalischen Eigenschaften derselben. Die physikalischen Eigenschaften sind bedingt durch Verwendung verschieden polymerisierten Kohlenstoffs als Ausgangsmaterial zur Elektrodenfabrikation, aber auch durch die Porosität des erhaltenen Produktes.

Greifen wir von den Fabrikationen der Elektrochemie, welche Kohle verwenden, heraus die Elektrolyse von

1. Schwermetallchloriden } in wässeriger
2. Alkalichloriden } Lösung

ferner

3. die Aluminiumindustrie,
4. die Calciumcarbidindustrie,

so haben wir einige typische Beispiele, an Hand derer wir die Kritik der verschiedenen zu beanspruchenden Qualitäten von Elektrodenkohle durchführen können.

Die gemeinsamen Ansprüche dieser Fabrikationen, wie aller andern hier nicht genannten sind: möglichste Haltbarkeit, möglichst geringe Verunreinigung sowohl des Badinhaltes wie der Endprodukte durch die verwendete Kohle und schliesslich möglichste Billigkeit derselben.

Beginnen wir damit, die Eigenschaften festzustellen, welche die Elektrolyse der unter 1. und 2. genannten wässerigen Lösungen verlangt.

Es ist bekannt und durch frühere Arbeiten verschiedener Autoren festgestellt, dass Kohlenelektroden dort nicht als Anoden verwendet werden können, wo erhebliche Mengen Sauerstoff zur Abscheidung aus wässeriger Lösung kommen sollen. Damit ist die Verwendung von Kohle ausgeschlossen zur Elektrolyse von Sulfaten, Chloraten etc.

Elektrolysieren wir Schwermetallchloride, so können wir die Bedingungen leicht so wählen, dass fast ausschliesslich reines Chlor zur Abscheidung kommt; etwas mehr Sauerstoff werden wir erhalten bei der Elektrolyse der Chloralkalien. Je nach Umständen wird dieser Sauerstoff ganz oder teilweise durch Reaktion mit der Kohle in Kohlensäure umgewandelt werden. Kohlensäure entsteht um so mehr, je



höher die Temperatur des Elektrolyten und je weniger sauer, resp. um so stärker alkalisch derselbe ist.

Reines Chlor greift bekanntlich reine Kohle nicht an, dagegen stark alle Kohlenwasserstoffe. Befinden sich nun letztere in unserer verwendeten Anodenkohle, so werden wir ausser dem schon genannten einen weiteren chemischen Angriff konstatieren können. Hatten die Kohlenwasserstoffe als Bindemittel der einzelnen Kohlepartikel gedient, so wird erst die Kohle mürbe und zerfällt dann in Kohlenschlamm.

Der beschriebene Zerfall der Kohle durch Herauslösen von als Bindemittel dienenden Kohlenwasserstoffen addiert sich zu einem mechanisch bewirkten Zerfall infolge der sprengenden Wirkung von im Innern der porösen Kohle entwickelten Gasen.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass Kohleelektroden als Anoden in wässerigen Chloridlösungen folgenden Bedingungen entsprechen sollen:

1. Möglichst geringer Gehalt an Kohlenwasserstoffen.

2. Die Gasentwicklung soll möglichst an der Oberfläche erfolgen.

3. Anorganische Verunreinigungen, welche von dem Elektrolyten oder von an der Anode abgeschiedenen Produkten angegriffen werden, dürfen nicht in der Kohle enthalten sein.

Da als Elektroden nur sogenannte künstliche Kohle oder dann Retortengraphit in Betracht kommen, handelt es sich darum, ob entweder beide oder nur die eine verwendet werden können.

Die Herstellung von künstlicher Kohle geschieht in der Weise, dass entweder fein gemahlener Retortengraphit oder Kokspulver direkt oder nach vorheriger Behandlung mit reinigenden chemischen Reagentien, mit Kohlenwasserstoffen — Teer, Pech etc. — gemengt wird, dann in die geeignete Form gepresst und schliesslich gebrannt wird. Das Brennen geschieht bei Weissglut, entweder in Muffel- oder Kanalöfen. Bei diesem Brennen, das mehrere Tage andauert, handelt es sich um möglichste Entfernung der beigefügten Kohlenwasserstoffe und Umwandlung derselben womöglich in dieselbe Kohlenvarietät, welche durch Retortengraphit dargestellt wird. Praktisch ist diese Umwandlung nur schwierig zu erreichen, indem zur völligen Zerstörung der Kohlenwasserstoffe, sobald grössere Elektroden in Frage kommen, ausser der hohen Temperatur, hauptsächlich eine lange Brenndauer notwendig ist. Aus ökonomischen Gründen wird die Brenndauer so kurz wie möglich gehalten. (Etwa vier Tage vom Eintritt in den Ofen in kaltem Zustande in die Vorwärmzone bis zum Austritt aus der Abkühlungszone.) Es ist, wie wir weiter unten sehen werden, zu anderen Zwecken, als zur Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen, nicht notwendig, dass die Kohlenwasserstoffe möglichst entfernt sind, und so ist wohl, weil den Fabrikanten bisher keine näheren Angaben über die in jedem Falle zu fordernden Eigenschaften der Kohle gemacht wurden, zu konstatieren, dass bisher keine Kunstkohle im Handel anzutreffen ist, welche zum genannten Zwecke vorteilhaft verwendet werden könnte.

Bisher ist man auf Retortengraphit angewiesen, der eine äusserst minimale Menge Kohlenwasserstoffe enthält. Um auch diesen möglichst vor Zerstörung zu schützen, wird die unter 2. genannte Bedingung, dass die Gasentwicklung möglichst an der Oberfläche zu geschehen hat, dadurch erreicht, dass die Stromdichte in Bezug auf die Einheit sichtbare Kohlenoberfläche möglichst gering genommen wird und zweckmässig nicht über 2 Amp. pro Quadratdecimeter ansteigt.

Bedingung 3 — Vermeidung anorganischer Verunreinigungen, welche von dem Elektrolyten oder den an der Anode abgeschiedenen Produkten angegriffen werden, — ist bei Verwendung von Retortengraphit insofern erreicht, als dessen Verunreinigungen hauptsächlich aus kieselsaurer Thonerde und Eisenoxyd bestehen. Beide werden von Chlor und Sauerstoff kaum angegriffen.

Wird Kohle andauernd zur Elektrolyse von Chloriden benutzt, so ist zu ihrer Konservierung stets zu beachten, dass geringe Verunreinigungen des zur Bildung des Elektrolyten dienenden Ausgangsmaterials an SO_4 etc. schädlich wirken. Wird beispielsweise andauernd Kochsalz mit etwa 1 % Na_2SO_4 elektrolysiert, so reichert sich die Schwefelsäure im Anodenraum auf die Dauer so an, dass wir schliesslich eine regelrechte Sulfatelektrolyse vor uns haben, mit rascher Zerstörung der Kohle.

Was nun die Kohle anbelangt, welche zu unserem Beispiel der Aluminiumdarstellung verwendet werden soll, und ihre zu erfüllenden Eigenschaften, so werden wir gleich sehen, dass hier ein durchaus anderer Maassstab angelegt werden muss, als zur Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen.

Die Elektrolyse besteht in der Zersetzung von Fluoriden, in denen Aluminiumoxyd aufgelöst ist, in feuerflüssigem Zustand. Soweit die Kohle ins Bad eintaucht, nimmt sie die Badtemperatur von etwa 800° an. An ihr wird teils primär durch Elektrolyse der Thonerde, teils sekundär durch die Einwirkung von Fluor auf gelöste Thonerde Sauerstoff entwickelt, welcher die Kohle verbrennt. Eine grössere oder geringere Menge in der verwendeten Kohle vorhandener Kohlenwasserstoffe ist von keiner schädlichen Wirkung, so lange nicht die Leitfähigkeit beeinträchtigt wird. Sie verbrennen in gleicher Weise wie die Kohle durch den abgeschiedenen Sauerstoff.

Hier lässt sich also sehr gut Kunstkohle verwenden. Bei ihrer Herstellung ist keine höhere Brenntemperatur und längere Brenndauer erforderlich, als zur Erzielung einer genügenden Leitfähigkeit notwendig ist.

Dagegen ist hier eine wichtige Frage die Verunreinigung mit anorganischen Substanzen.

Sind in derselben Siliciumverbindungen oder freie Kieselsäure enthalten, so entstehen Verluste an Fluor, indem sich $SiFl_4$ bildet, welches unter Rauchbildung entweicht:

$$SiO_2 + Fl_4 = SiFl_4 + O_2.$$

Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass Kieselsäure oder Kieselverbindungen der Kohle auf den Boden des Bades fallen, wo sie nach der bekannten, schon von Wöhler zu Herstellung von Silicium benutzten Reaktion durch das geschmolzene Aluminium zu Silicium reduziert werden und das Aluminium siliciumhaltig machen. Da nach den Angaben von Minet zur Herstellung von 1 kg Aluminium 1 bis 2 kg Elektrodenkohle verbrannt werden, so ist schon ein geringer Gehalt derselben an Siliciumverbindungen von Bedeutung.

Zur Aluminiumdarstellung müssen wir daher eine Elektrodenkohle verlangen, die bei genügender Leitfähigkeit Kohlenwasserstoffe enthalten darf, dagegen keine Siliciumverbindungen. Retortengraphit, der sich schon wegen seiner Form kaum eignen würde, kommt also hier nicht in Betracht, sondern ausschliesslich Kunstkohle.

Soll Retortengraphitpulver oder Kokspulver als Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung Verwendung finden, so sind dieselben einer vorherigen Reinigung zu unterwerfen. Am besten wird aber ein von vornherein an Mineralbestandteilen freies Material gewählt, wie es im Petroleumkoks oder Teerkoks gefunden wird.

Wenden wir uns zur Calciumcarbiddarstellung. Auch hier schadet, wie beim Aluminium, ein Gehalt an Kohlenwasserstoffen nicht, so lange nicht Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit auf ein zu geringes Maass reduziert wird. Hier aber sind auch anorganische Verunreinigungen, so lange es nicht Phosphorverbindungen sind, ohne bedeutenden Einfluss auf das erzeugte Carbid.

Sowieso wird zu dessen Darstellung Koks oder Anthracit verwendet, welche nicht erst von ihren Verunreinigungen, ausser der üblichen Waschbehandlung, gereinigt werden können. Nimmt man nun an, dass in Carbidfabriken 10 bis 15 % des Gewichts an fabriziertem Carbid an Elektrodenkohle verbraucht wird und dass der Koks oder Anthracit eine gleiche Menge Verunreinigungen enthält wie die Elektrodenkohle, so ergiebt sich folgende kleine Berechnung:

Zur Herstellung von 1 kg Calciumcarbid werden verbraucht ca. 0,68 kg Koks oder Anthracit mit Zuführung von 0,04 kg Verunreinigungen bei einem Aschegehalt von 6 %. Dazu kommen durch die notwendigen 100 bis 150 g Elektrodenkohle 0,006 kg, womit die Verunreinigungen von 0,04 kg auf 0,046 kg ansteigen. Da aber ein grosser Teil der in der Kohle enthaltenen Verunreinigungen aus Thonerde besteht, welche in Aluminiumcarbid umgewandelt wird und, mit Wasser übergossen, Kohlenwasserstoffe entwickelt, so kommen die durch die Elektrodenkohle zugeführten Verunreinigungen überhaupt ausser Betracht.

Wir kommen zum Schluss, dass zweckmässig zur Elektrolyse wässeriger Chloridlösungen unter Chlorgewinnung Retortenkohle verwendet wird,

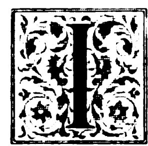


zur Aluminiumdarstellung gereinigte Kunstkohle, zur Carbidfabrikation Kunstkohle, wie sie aus ungereinigtem Retortengraphitpulver oder Kokspulver erhalten wird.

Es ist daher notwendig, sich jeweilen vor Ingebrauchnahme einer Kohle zu überzeugen, zu welchem Zwecke dieselbe hergestellt wurde, und den Fabrikanten sind die diesbezüglichen Vorschriften zukommen zu lassen, was bisher wohl meistens nicht der Fall gewesen ist.

RÜHRER MIT GASDICHTEM VERSCHLUSS.

Mitgeteilt von Dr. *B. Neumann*-Darmstadt.



In Heft 10 dieser Zeitschrift bringt Herr Dr. Löb einige Zeichnungen von Rührern mit gasdichtem Verschluss, welche bei elektrolytischen Prozessen, bei denen Messungen der entweichenden Gase erforderlich sind, benutzt werden sollen. Da nun im elektrochemischen Laboratorium der Darmstädter Hochschule seit wenigstens drei Jahren ähnliche Rührer mit Erfolg benutzt werden, deren Konstruktion jedoch wegen ihrer Einfachheit bisher nicht veröffentlicht wurde, so ist es jetzt vielleicht doch angebracht, die Einrichtung derselben hier kurz zu beschreiben.

Der Rührer besteht, wie die schematische Figur (in ca. $^1/_2$ nat. Grösse) zeigt, aus einem Glasstabe mit einem angeblasenen, nach unten offenen, glockenförmigen Ringe *A*. Ueber diesen Stab wird von unten her ein Glasrohr geschoben, welches bei *B* einen etwas grösseren Ring, von umgekehrter Form wie *A*, trägt. Etwas Quecksilber in *B* bildet den luftdichten Verschluss. Das untere Ende des Glasstabes wird nun in beliebiger Form gebogen, oder man schmilzt da, wo die erste Biegung in der Zeichnung beginnt, einen Kugelrührer etc. an. *P* stellt den Pfropfen vor. Der Rührer wird dadurch in Bewegung gesetzt, dass das obere Ende des Glasstabes in die röhren- oder hülsenförmige Achse der von der Turbine getriebenen Rolle gesteckt wird; hierdurch wird erreicht, dass weder das Elektrolysiergefäss, noch der Rührer durch Klammern festgehalten werden muss, was offenbar nötig ist, wenn die Rolle auf dem Rührer selbst sitzt.

Da nun zur Kontrolle der meisten elektrolytischen Prozesse beständig Gasanalysen gemacht werden müssen, so ist an unserem Rührer an das äussere Rohr bei *C* ein Glasrohr zur Entnahme der Gase schief angesetzt. Das Rohr von *B* reicht dann natürlich nur bis eben unter den Pfropfen.

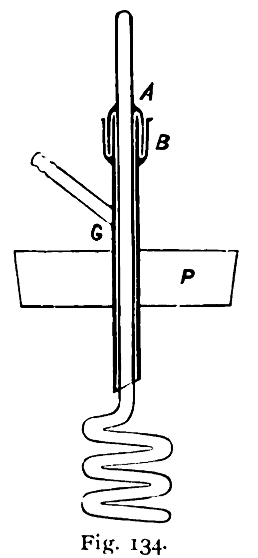


Fig. 134.

Die Löbschen Elektrodenrührer wären aus unserem Rührer ebenso einfach herzustellen, wenn man statt des inneren Glasstabes ein Rohr nimmt, durch welches der Leitungsdraht geht. Wir benutzen aber diese Art Elektrodenrührer nicht, da die Befestigung der grossen Elektrode an das herausragende Drahtende meist eine missliche bleibt. Auch die Löbsche Befestigung zum Beispiel eines Nickeldrahtnetzes mit dem Platinstift durch „feste Reibung" dürfte wohl nicht allen Ansprüchen genügen.

Bei der im Darmstädter Laboratorium angewandten Form des gasdichten Rührers ist es offenbar ein Vorteil, dass der Quecksilberverschluss nicht im Elektrolysiergefäss, sondern ausserhalb angebracht ist, wodurch eine Verunreinigung des Quecksilbers durch den Elektrolyten, und umgekehrt, ausgeschlossen ist.

LÖSLICHKEIT VON CHLORALKALIEN IN ÄTZALKALIEN.

Von *F. Winteler*.

(Laboratorium von Prof. Dr. Dieffenbach-Darmstadt.)


Die bei der Elektrolyse von Chloralkalien zwecks Herstellung von Aetzalkalien sich ergebenden Lösungen enthalten noch unzersetzte Chloralkalien neben Aetzalkalien. Es handelt sich daher bei der weiteren Verarbeitung derselben darum, die erstgenannten von den letzteren durch Eindampfen zu trennen. In welcher Weise sich hierbei Chlorkalium von Aetzkali und Chlornatrium von Aetznatron abscheidet, wird von den beistehenden Tabellen (I und II) wiedergegeben.

I. Löslichkeitstabelle für wässerige Chlorkaliumlösung in Aetzkali bei 20° Celsius.

1 Liter enthält Gramm *KOH*	1 Liter enthält Gramm *KCl*	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	1 Liter enthält Gramm *KOH*	1 Liter enthält Gramm *KCl*	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	
10	293	1,185	22,5	440	55	1,365	38,9	
20	285	1,185	22,5	450	53	1,370	39,2	
30	276	1,190	23,0	460	50	1,375	39,5	
40	265	1,192	23,0	470	47	1,380	40,0	
50	255	1,195	23,5	480	44	1,385	40,2	
60	245	1,200	24,0	490	42	1,390	40,6	
70	236	1,200	24,0	500	40	1,397	41,0	
80	226	1,205	24,5	510	38	1,405	41,5	
90	219	1,205	24,5	520	35	1,410	42,0	
100	211	1,210	25,0	530	33	1,415	42,3	
110	205	1,210	25,0	540	31	1,420	42,6	
120	199	1,215	25,5	550	29	1,425	43,0	
130	192	1,215	25,5	560	27	1,430	43,5	
140	185	1,220	26,0	570	25	1,435	43,7	
150	178	1,225	26,5	580	24	1,440	44,0	
160	171	1,225	26,5	590	23	1,445	44,3	
170	165	1,230	27,0	600	22	1,450	44,6	
180	159	1,235	27,5	610	21	1,455	45,0	
190	153	1,240	28,0	620	20	1,460	45,5	
200	148	1,245	28,5	630	18	1,465	45,9	
210	142	1,250	29,0	640	17	1,470	46,2	
220	137	1,255	29,5	650	16	1,475	46,5	
230	133	1,260	30,0	660	15	1,480	46,8	
240	128	1,265	30,5	670	15	1,485	47,0	
250	124	1,270	30,8	680	15	1,490	47,5	
260	120	1,275	31,3	690	15	1,495	47,9	
270	115	1,280	31,7	700	14	1,500	48,2	
280	112	1,285	32,0	710	14	1,505	48,5	
290	108	1,290	32,5	720	13	1,510	48,8	
300	104	1,295	33,0	730	13	1,515	49,1	
310	100	1,300	33,5	740	13	1,520	49,5	
320	96	1,305	34,0	750	13	1,525	49,7	
330	93	1,310	34,2	760	12	1,530	50,0	
340	89	1,315	34,6	770	12	1,535	50,3	
350	85	1,320	35,0	780	12	1,540	50,6	
360	81	1,325	35,5	790	11	1,545	51,0	
370	78	1,330	36,0	800	11	1,550	51,3	
380	74	1,335	36,3	810	10	1,560	51,5	
390	71	1,340	36,7	820	10	1,565	51,8	
400	68	1,345	37,1	830	9	1,570	52,2	Lösung erstarrt bei Berührung.
410	64	1,350	37,5	840	9	1,575	52,6	
420	61	1,355	38,0	850	9	1,580	53,0	
430	58	1,360	38,5					

II. Löslichkeitstabelle für Chlornatrium in Aetznatron bei 20° Celsius.

1 Liter enthält Gramm *NaOH*	1 Liter enthält Gramm *NaCl*	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	1 Liter enthält Gramm *NaOH*	1 Liter enthält Gramm *NaCl*	Volum-Gewicht	Grad Beaumé
10	308	1,200	23,5	330	96	1,340	36,6
20	308	1,210	24,0	340	90	1,345	37,0
30	306	1,215	25,5	350	85	1,350	37,4
40	302	1,225	26,4	360	80	1,355	37,8
50	297	1,230	26,9	370	76	1,360	38,2
60	286	1,235	27,4	380	71	1,365	38,6
70	277	1,240	27,9	390	66	1,370	39,0
80	269	1,245	28,4	400	61	1,375	39,4
90	261	1,250	28,8	410	56	1,380	40,0
100	253	1,250	28,8	420	52	1,385	40,2
110	244	1,252	29,0	430	48	1,390	40,6
120	236	1,252	29,0	440	45	1,395	41,0
130	229	1,260	29,7	450	42	1,400	41,5
140	221	1,265	30,2	460	39	1,405	41,9
150	213	1,270	30,6	470	37	1,410	42,0
160	205	1,275	31,1	480	34	1,415	42,3
170	197	1,275	31,1	490	32	1,420	42,6
180	189	1,280	31,5	500	30	1,425	43,0
190	181	1,285	32,0	510	28	1,430	43,5
200	173	1,290	32,4	520	27	1,435	43,7
210	165	1,295	32,8	530	27	1,440	44,0
220	159	1,295	32,8	540	26	1,445	44,3
230	152	1,300	33,3	550	26	1,450	44,6
240	146	1,303	33,5	560	25	1,450	44,6
250	139	1,305	33,7	570	24	1,455	45,0
260	134	1,310	34,2	580	23	1,460	45,5
270	129	1,315	34,6	590	23	1,465	45,9
280	124	1,320	35,0	600	22	1,470	46,2
290	118	1,325	35,4	610	21	1,475	46,5
300	112	1,330	35,8	620	20	1,480	46,8
310	107	1,333	36,0	630	19	1,485	47,0
320	101	1,335	36,2	640	18	1,490	47,5

Die Herstellung dieser Tabellen geschah in der Weise, dass warme Lösungen von Aetzkali und Aetznatron einerseits, und Chlorkalium und Chlornatrium anderseits in solcher Konzentration zusammengegossen wurden, dass beim Abkühlen stets Salzabscheidung erfolgen musste. Die Lösungen blieben mehrere Tage bei 20° Celsius stehen und wurden in dieser Zeit häufig tüchtig umgeschüttelt. Zu jeder Tabelle wurden 24 Einzelbestimmungen von Chlorid und Alkali ausgeführt und die Zwischenpunkte durch Interpolation gefunden. Ebenso wurde bei der spezifischen Gewichtsbestimmung verfahren.

Die Analyse des Chloridgehaltes geschah durch Titration in der Weise, dass 10 ccm der



betreffenden Lösung auf 100 ccm verdünnt wurden; 10 ccm davon wurden darauf mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert, mit chlorfreiem Calciumcarbonat neutralisiert, dann einige Tropfen Kaliummonochromatlösung zugefügt und mit Silbernitratlösung auf Rotfärbung tiriert.

Die vorstehenden Tabellen (I und II) können zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Hier einige Winke: Vorerst kennt der Chemiker durch blosse Gewichtsbestimmung den Reinheitsgrad seiner elektrolytischen Lauge; sodann aber kann nach den Tabellen die Wassermenge bestimmt werden, welche beim Verdampfen von einem bestimmten Konzentrationsgrad auf einen andern zu entfernen ist.

Ist beispielsweise (um das Rechenexempel zu nehmen, welches Herr L. Kaufmann[1]) neulich in der Züricher Jahresversammlung vorgebracht hat) eine 7 prozentige Aetznatronlösung auf 40° Beaumé einzudampfen, so handelt es sich ganz darum, wieviel Kochsalz neben dem Aetznatron vorhanden ist, um die zu entfernende Wassermenge bestimmen zu können, und es darf nicht einfach angenommen werden, dass 7 % Aetznatron vorhanden sind und folglich der Rest verdampft werden müsse. Es würde diese Berechnung zu einem weit grösseren Dampfverbrauch führen, als thatsächlich vorhanden ist. Das vorhandene Kochsalz braucht zur Abscheidung keinen Dampf, sondern fällt bei steigender Konzentration einfach aus.

Sagen wir also, eine 7 prozentige Aetznatronlösung würde nebenbei 277 g Kochsalz enthalten. Wird dieselbe nun auf 40° Beaumé verdampft, so enthält sie bei dieser Konzentration 410 g $NaOH$ neben 56 g $NaCl$ pro Liter. Um einen Liter Lauge von 40° Beaumé zu erhalten, sind aber 5,86 Liter 7 prozentige Lauge erforderlich. Dieselben enthalten ursprünglich 1623 g Kochsalz, wovon 1567 g = 735 ccm beim Eindampfen auf die genannte Konzentration ausfallen. Es bleiben also zu verdampfen, da auch noch ein Liter Endflüssigkeit übrig bleibt, nur 4,125 Liter Wasser.

Weiter sind die Tabellen von einigem Wert in kaufmännischer Beziehung zur Berechnung der ökonomisch günstigsten Konzentration der Laugen bei Absatz in bestimmte Entfernungen und bei bestimmten Kohlepreisen. Ist Aetzlauge in grösserer Verdünnung verwendbar, wie beispielsweise zur Seifenfabrikation, zum Mercerisieren von Geweben etc., so wird es bei hohen Kohlepreisen und kleinen Distanzen oft vorteilhafter sein, einen gewissen Prozentsatz Kochsalz zu verlieren, als die Konzentration möglichst

1) Zeitschrift für Elektrochemie 1900, Seite 187.

III. Löslichkeitstabelle für Natriumchlorat in Natriumchlorid bei 20° Celsius.

Gramm $NaCl$ im Liter	Gramm $NaClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	Gramm $NaCl$ im Liter	Gramm $NaClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé
5	668	1,426	43,1	155	432	1,377	
10	661	1,424		160	423	1,374	39,4
15	653	1,423		165	414	1,372	
20	645	1,421		170	403	1,369	39,0
25	638	1,419	42,7	175	393	1,365	38,6
30	630	1,418		180	382	1,362	38,4
35	622	1,417		185	371	1,359	38,2
40	615	1,415	42,3	190	360	1,355	37,8
45	607	1,414		195	349	1,350	37,4
50	599	1,412		200	338	1,345	37,0
55	590	1,411	42,0	205	326	1,340	36,6
60	582	1,409		210	315	1,335	36,2
65	574	1,408		215	302	1,330	35,8
70	566	1,406		220	287	1,324	35,4
75	559	1,405	41,6	225	271	1,319	35,0
80	551	1,404		230	257	1,313	34,4
85	544	1.402		235	243	1,307	34,0
90	537	1,401	41,2	240	228	1,301	33,4
95	529	1,399		245	211	1,295	32,8
100	522	1,398		250	197	1,289	32,4
105	514	1,396	40,8	255	184	1,283	31,7
110	507	1,394		260	170	1,276	31,2
115	499	1,392		265	150	1,270	30,6
120	491	1,391	40,5	270	135	1,263	30,0
125	484	1,389		275	120	1,256	29,4
130	476	1,387		280	105	1,249	28,7
135	467	1,385	40,1	285	91	1,241	28,0
140	459	1,383		290	78	1,235	27,4
145	451	1,381		295	67	1,226	26,5
150	442	1,379	39,8	300	55	1,217	25,7

IV. Löslichkeitstabelle für Kaliumchlorat in Chlorkalium bei 20° Celsius.

Gramm KCl im Liter	Gramm $KClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé	Gramm KCl im Liter	Gramm $KClO_3$ im Liter	Volum-Gewicht	Grad Beaumé
0	71,1	1,050	6,7	130	23,5	1,103	13,0
10	58	1,050	6,7	140	22,5	1,108	13,6
20	49	1,050	6,7	150	21,5	1,113	14,5
30	43	1,050	6,7	160	21,0	1,119	15,3
40	39,5	1,054	7,3	170	20,5	1,124	16,0
50	36,5	1,058	7,7	180	20,0	1,130	16,5
60	34	1,064	8,6	190	20,0	1,135	17,1
70	32	1,070	9,4	200	20	1,140	17,7
80	30	1,075	10,0	210	20	1,145	18,3
90	28	1,081	10,7	220	20	1,150	18,8
100	27	1,086	11,3	230	20	1,156	19,3
110	25,5	1,091	12,0	240	20	1,161	19,8
120	24,5	1,098	12,5	250	20	1,168	20,7

hoch zu treiben, — um so eher, als bei Verwendung zur Seifenfabrikation wohl noch eine Rückvergütung des in den Laugen belassenen Kochsalzes zu erwarten ist.

Umstehend sind noch die Löslichkeitsverhältnisse für die Alkalichlorate in den entsprechenden Alkalichloriden angegeben worden (vergl. Tabelle III und IV).

REPERTORIUM.

AKKUMULATOREN.

Gasakkumulator von Commelin und Viau. A. Bainville. L'Électricien **20**, S. 282—284. Die Besucher der Pariser Ausstellung hatten Gelegenheit, einen Apparat zu sehen, in welchem der seit Grove gesuchte Gasakkumulator Gestalt und Form erhalten hat. Dieser neue Akkumulator ist ein Metallvoltameter und Gasvoltameter zugleich. Während der Ladung scheidet sich an der einen Elektrode Metall ab, an der anderen wird Sauerstoff entwickelt, der in einem Behälter aufgefangen wird. Die Anode besteht aus einem Kohlencylinder C (Fig. 135), der durch S mit dem Gasbehälter B in Verbindung steht. Die Kathode besteht aus einem Cylinder aus Antimonblei, der die Anode umgiebt. Das Gefäss V, welches den Elektrolyten Cadmiumsulfat enthält, ist hermetisch verschlossen, steht aber durch die einen Hahn tragende Röhre T mit B in Verbindung. In der für den industriellen Bedarf konstruierten Form Fig. 136 ist die einzelne Anode durch eine Reihe Kohlentuben ersetzt, die untereinander und mit demselben Gasrecipienten in Verbindung stehen. Die verschiedenen Elemente stehen ebenfalls in Verbindung, so dass für die ganze Batterie nur ein Gasbehälter nötig ist. Die Kathode setzt sich aus nachen- oder muldenartigen Celluloïdteilchen zusammen, die übereinander liegen, und auf deren Grund sich die Bleilamellen befinden. Das Cadmium wird auf diesen Lamellen abgeschieden und durch die Celluloïdnachen gehalten. Commelin und Viau denken sich den Vorgang folgendermaassen. Bei der Ladung scheidet sich das Cadmium auf der Bleikathode P ab, während der an der Anode C entwickelte Sauerstoff sich durch den Recipienten und das Innere von C verbreitet. Zeigt das Manometer 1 kg Druck an, so ist die Ladung beendigt. Für die Entladung schliesst man den Hahn bei T. Der Cadmiumniederschlag löst sich alsdann zu Sulfat, und der Wasserstoff, der dabei entwickelt wird, soll zur Anode hinwandern und dort mit dem in der Anode befindlichen Sauerstoff zu Wasser unter Stromlieferung verbrennen. Die elektromotorische Kraft ist 1,5 Volt, 0,3 Amp. pro Quadratdecimeter Kathodenfläche ist die normale Stromdichte. Aus dem Werte 1,5 Volt geht schon, abgesehen von anderen Einwänden, die man gegen die Auffassung der Erfinder über den stromliefernden Prozess machen könnte, hervor, dass dieselbe nicht richtig ist. 1,5 Volt entspricht dem Element $Cd \mid CdSO_4 \mid O_2$. Auch glaubt Referent nicht, dass der Nutzeffekt ein allzu hervorragender ist, da das Cadmium durch die saure Lösung auch ohne Stromentnahme gelöst werden dürfte. H. D.

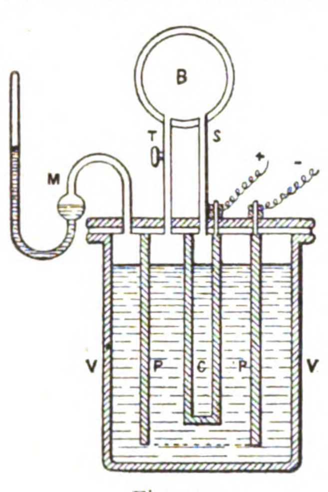


Fig. 135.

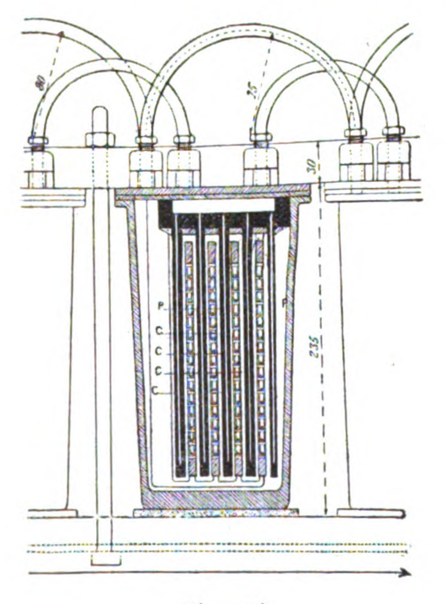


Fig. 136.

NOTIZEN.

In einem Prozesse der Cowles-Elektric-Smelting and Aluminium Co. gegen die Carborundum Co. hat der oberste Appellhof der Vereinigten Staaten gegen die Carborundum Co. entschieden, indem er den Klägern beipflichtete, dass die beklagte Carborundum Co. gegen mehrere der Patentansprüche des amerikanischen Patentes Nr. 319795, betreffend das bekannte elektrolytische Schmelzverfahren der Gebrüder Cowles, verstossen, dagegen die Patentrechte des einen Schmelzofen betreffenden Patentes Nr. 319945 nicht verletzt habe.



SPRECHSAAL.

Zur Geschichte der technischen Alkalichlorid-Elektrolyse.

Auf Seite 276 dieser Zeitschrift nimmt Herr W. Rathenau Bezug auf meine Angabe (diese Zeitschrift **7**, 225), dass „die Produktion elektrolytischen Chlorkalks bis vor einigen Jahren in andauerndem Betriebe allein der Fabrik Griesheim-Elektron gelungen war", und fügt an, dass die Elektrochemischen Werke in Bitterfeld gleichfalls seit längerer Zeit diese Fabrikation durchgeführt hätten. Diese Notiz müsste wohl mehr den Titel einer „Ergänzung" als einer „Berichtigung" tragen, denn thatsächlich brachte Elektron (vergl. z. B. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 517) seit 1890 bereits elektrolytischen Chlorkalk regelmässig in den Handel, verdoppelte 1892 die Griesheimer Anlage und setzte im Herbst 1894 die erste Filiale in Bitterfeld in Betrieb. Gleichfalls im Herbst 1894 begannen die Elektrochemischen Werke zu Bitterfeld ihren ersten Betrieb. Auch bei den Le Sueus-Werken an den Rumford-Falls, oder den verschiedenen englischen Versuchsanlagen von Greenwood, Holland und Richardson, Castner etc. war damals von andauerndem Betriebe noch keine Rede, so dass also in der That bis vor einigen Jahren, d. h. bis Ende 1894, Elektron, deren Cementdiaphragma schon 1885 (D. R.-P. Nr. 34888) patentiert wurde, den einzigen bewährten Betrieb besass.

Seitdem sind mit durchgeführter Fabrikation bis Ende 1899 gefolgt: zuerst die Elektrochemischen Werke, dann Castner, Dieuze, Badische Anilin- und Soda-Fabrik (mit Chlornatrium nach Elektron), Solvay-Kellner, Brunner-Mond, Aussig und wohl noch zwei bis drei andere Fabriken, deren Produktionsverhältnisse weiter nicht bekannt wurden.

Leverkusen, den 18. November 1900.

F. Quincke.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 10. September 1900:

Boehringer & Söhne, Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. B. 26751 vom 9. 4. 00. Kl. 12q.

Am 13. September 1900:

Dessolle, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen. D. 9843 vom 16. 5. 99. Kl. 48a.

Am 17. September 1900:

Rieder, Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. R. 13795 vom 14. 12. 99. Kl. 48a.

Am 24. September 1900:

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Elektrischer Lichtbogenofen. D. 10207 vom 1. 11. 99. Kl. 40a.

Am 4. Oktober 1900:

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. Mischregler für zwei Gase. B. 26343 vom 7. 2. 00. Kl. 12c.

Yarnold, Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. Y. 159 vom 15. 7. 99. Kl. 12g.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Verfahren zur Darstellung von Alkali-Amid. D. 10587 vom 10. 4. 00. Kl. 12l.

Merck, Verfahren zur Darstellung des Tropinons aus Tropin oder Pseudotropin. M. 17742 vom 27. 11. 99. Kl. 12p.

— Verfahren zur Darstellung des Tropinons aus Tropin oder Pseudotropin. M. 17743 vom 27. 11. 99. Kl. 12p.

— Verfahren zur Darstellung des Tropinons aus Tropin oder Pseudotropin. M. 17744 vom 27. 11. 99. Kl. 12p.

Sébillot, Zinkgewinnungsofen mit getrenntem Schmelz-und Reduktionsraum. S. 13228 vom 6. 1. 00. Kl. 40a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 3. September 1900:

Eyken, Leroy, Moritz, Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem. Nr. 114391 vom 20. 7. 99. Kl. 12h.

Dercum, Galvanisches Element. Nr. 114483 vom 4. 11. 98. Kl. 21b.

Käs, Sammelelektrode. Nr. 114484 vom 17. 5. 99. Kl. 21b.

Heebner, Sammelelektrode. Nr. 114485 vom 18. 7. 99. Kl. 21b.

Columbus, Elektricitäts-Gesellschaft m. b. H., Galvanisches Element. Nr. 114486 vom 10. 10. 99. Kl. 21b.

Rawson, Galvanische Batterie mit innerer Heizung. Nr. 114487 vom 12. 11. 99. Kl. 21b.

v. Millers Erben und Harz, Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Vergoldung, Versilberung oder anderen Metallisierung auf tierischen Membranen. Nr. 114404 vom 5. 4. 99. Kl. 22i.

NEUE BÜCHER.

Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Nach Riemanns Vorlesungen in vierter Auflage neu bearbeitet von Heinrich Weber, Professor der Mathematik an der Universität Strassburg. I. Band. 506 Seiten mit 79 Figuren. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1900. Preis 10 Mk.

Das weit verbreitete und für die Kenntnis dieses Zweiges der Mathematik unter Mathematikern und Physikern so fruchtbare Buch von Riemann konnte nur in Form einer gründlich veränderten Neubearbeitung neu verlegt werden, da die auf Faradays Anschauungen fussende, von Maxwell ausgebaute Theorie des Magnetismus und des Lichtes, die in den früheren



Auflagen fehlte, mit aufgenommen werden musste, überhaupt den Forschungsergebnissen der letzten beiden Jahrzehnte Rechnung getragen werden musste. Diese Aufgabe hat der bekannte Strassburger Physiker Weber übernommen, da er sich doch mit dem Gedanken einer Herausgabe seiner Arbeiten trug. Man muss dem Verfasser Dank wissen, dass er die Idee der Herausgabe eines ureigenen Werkes der Nutzbarmachung eines früher so berühmten Werkes für die modernen Bedürfnisse opferte. — Wir müssen uns bis zum Erscheinen des zweiten Bandes darauf beschränken, die Inhaltsangabe dieses Bandes kurz wiederzugeben. Er teilt sich in drei Bücher ein. 1. Analytische Hilfsmittel. Bestimmte Integrale, der Fouriersche Lehrsatz, Unendliche Reihen, Fouriersche Reihen, Mehrfache Integrale, Funktionen komplexer Argumente, Differentialgleichungen, Besselsche Funktionen, S. 1 bis 197. 2. Geometrische und mechanische Grundsätze. Lineare infinitesimale Deformation, Vektoren, Potentiale, Beispiele zum Potential, Kugelfunktionen, Grundsätze der Mechanik, S. 197 bis 305. 3. Elektrizität und Magnetismus. Elektrostatik und ihre Probleme, Magnetismus, Elektrokinetik, Elektrolytische Leitung (Wirkung der elektrischen Kraft auf die Ionen, Der osmotische Druck, Der elektrische Strom), Stationäre elektrische Ströme (Kirchhoffs Gesetz der Strombrechung, Lineare Leiter, Stromverzweigung, Die Elektroden, Widerstand räumlich ausgedehnter Leiter), Strömung der Elektrizität in Platten, Strömung der Elektrizität im Raume, Elektrolytische Verschiebungen (Differentialgleichungen der Ionenbewegung, Binäre Elektrolyte, Vorgänge in einer Dimension, Eine partikulare Lösung, Vernachlässigung der Diffusion, Geometrische Deutung des Integrals, Fortpflanzung einer Unstetigkeit etc.) S. 305 bis 506.

Man sieht, dass dieser Band das für den Elektrochemiker Wichtigste enthält, und möchte Ref. ihn denen, deren Arbeiten auf der mathematischen Seite unserer Wissenschaft sich bewegen, zum Studium empfehlen, jedoch nicht ohne darauf aufmerksam zu machen, dass eine gute mathematische Vorbildung und sehr ernstes Studium zum Verständnis dieses schwierigen Gebietes nötig sein dürften. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Einladung

zur ausserordentlichen Hauptversammlung

am 15. Dezember 1900, mittags 12 Uhr,

im Hotel „Saxonia“, **Berlin W.,** Königgrätzer Strasse 10.

Tagesordnung.

1. Beschluss über eine Beteiligung der Gesellschaft an der Vereinszeitschrift.
2. Satzungsänderungen behufs Eintragung in das Vereinsregister.

Charlottenburg, am 27. November 1900.

J. H. van't Hoff, erster Vorsitzender.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 20. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 718. Meyer, Prof. G., Freiburg i. B.; durch L. Gattermann.

„ 719. Roeppen, Charles W., Metallurg, Germantown, Pa., 125 W. School Lane; durch Joseph W. Richards.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 24. 13. Dezember 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROLYTISCHE AUSFÄLLUNG VON METALLISCHEM BLEI AUS LÖSUNGEN UND DIE BLEISCHWAMMBILDUNG.

Von *L. Glaser*.


ie technische Gewinnung von metallischem Zink durch Elektrolyse wird in hohem Grade durch das Auftreten des sogen. Zinkschwamms weniger einfach als die entsprechende Elektrolyse des Kupfers. Es ist von vielen Forschern, besonders aber durch die Arbeiten Foersters, mit grosser Klarheit nachgewiesen worden, dass zur Abscheidung von kompaktem metallischen Zink gewisse Bedingungen einzuhalten sind. F. Foerster und O. Günther[1]) kamen in einer Arbeit über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen zu dem Schluss, dass nicht die Bildung einer Wasserstoffmetall-Legierung die Schwammbildung bedingt, sondern dass Zinkschwamm in neutraler oder schwach basischer Zinksulfat- oder Zinkchloridlösung entsteht, wenn bei gleichzeitiger Entladung von Zink- und Wasserstoffionen an der Kathode durch die zurückbleibenden *OH*-Ionen basische Salze entstehen, deren Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Hierdurch wird das gleichmässige Ankrystallisieren des Zinks an der Kathode gestört und der Zinkschwamm gebildet. Diese Ansicht glauben die Verfasser in einer zweiten Arbeit[2]) aufgeben zu müssen, weil hiernach in alkalischer Lösung metallisches Zink in fester Form erhalten werden müsse, was jedoch keineswegs der Fall war. So sieht man, dass die Vorgänge bei der Elektrolyse von Zinksalzlösungen keineswegs völlig geklärt sind.

Interessant ist es deswegen, die elektrolytische Abscheidung eines anderen schwammbildenden Metalls, des Bleis, mit in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen, da man von den hier gefundenen Resultaten wieder Schlüsse auf die bei der Zinkabscheidung vorkommenden Vorgänge an der Kathode ziehen kann.

Die elektrolytische Behandlung von gelösten Bleisalzen ist allerdings technisch nicht von so grossem Interesse, wie die Zinkelektrolyse, doch können Verhältnisse vorkommen, wo eine Gewinnung auf diesem Wege nicht ausgeschlossen ist. Hauptsächlich fällt hier die grosse Differenz der Atomgewichte von Zink und Blei, 65, bezw. 206, ins Gewicht. Nimmt man nach Borchers an, dass 100 kg Zink ca. 300 bis 450 PS-Stunden, also rund 375 PS-Stunden gebrauchen, so müssen zur Abscheidung der gleichen Menge Blei nur ca. 117 PS-Stunden aufgewendet werden, gleiche Klemmenspannung vorausgesetzt. Dies ist aber um so schwerwiegender, als nach den letzten Marktberichten der Preis für 100 kg Zink 44,50 Mk., für 100 kg Blei 35,50 Mk. beträgt. Leider ist die Anzahl der leicht löslichen Bleisalze nicht so zahlreich, wie die entsprechenden Zinksalze und deswegen ein Auslaugen des Bleies aus Mineralien, die nur geringe Prozente Metall enthalten, nicht so einfach.

Becquerel[1]), der wohl zuerst die Trennung von Silber und Blei auf elektrochemischem Wege versuchte, denn nur um diese handelt es sich bei allen Verfahren, behandelt die silberhaltigen Bleierze vorher so, dass sie in einer konzentrierten Chlornatriumlösung löslich sind. Diese Verbindungen sind das Bleisulfat und das Silberchlorid. Durch Einhängen von Blei- oder Zinkplatten in diese Lösung scheidet er zuerst das Silber ab. Verstärkt er danach den Strom, so kann er auch Blei abscheiden. Nach diesem Verfahren wurden in 24 Stunden ca. 2 kg Silber gewonnen bei Anwendung von Erzmengen bis zu 1000 kg. Nach einem weiteren Bericht[2]) sind nach dieser Methode in Paris 20000 kg Erze mit Erfolg verarbeitet worden.

In anderer Weise will Keith[3]) zu demselben Resultat kommen. Er zersetzt silberhaltiges Werkblei in einer Lösung von Bleiacetat. Der

1) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 16 bis 23.

2) Zeitschr. für Elektrochemie 6, 301 bis 303.

1) Compt. rend. 1854, 26.

2) Dinglers polyt. Journal, Bd. CXCII, 1869, S. 471.

3) Engineering and Mining Journal 1878, S. 26.



an der Kathode sich bildende Bleischwamm wird herausgeschaufelt. An der Anode finden sich im Schlamm die Edelmetalle, auch Eisen und Kupfer, die in einem anderen Prozess getrennt werden. Ich werde im folgenden auf diese Arbeit noch zurückkommen. Der sehr voluminöse Bleischwamm füllt rasch die Bäder an, die Verarbeitung desselben auf metallisches Blei ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Wir sehen demnach, dass eine technische Verarbeitung von Bleisalzlösungen auf elektrolytischem Wege durch die Schwammbildung sehr erheblich erschwert wird, besonders da das Blei sich gewöhnlich in Form von Aesten absondert, die binnen kurzer Zeit zwischen Anode und Kathode Kurzschluss veranlassen können, da sie auch durch die Diaphragmen rasch hindurchwachsen.

Im folgenden will ich an der Hand von Versuchen erörtern, unter welchen Bedingungen man festes Blei an der Kathode bekommen muss, und im Anschluss daran die Natur des sogenannten Bleischwammes untersuchen. Da nun Zinkschwamm und Bleischwamm fast unter denselben Bedingungen entstehen, so will ich es versuchen, die hier gefundenen Resultate mit denen von Foerster und Günther in Einklang zu bringen.

Die Untersuchung wird sich erstrecken auf die elektrolytische Abscheidung aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen.

Die sauren Lösungen.

Für die Abscheidung eines Metalls an der Kathode sind neben der Konzentration der Metallionen des Elektrolyten in erster Linie die elektrolytischen Kathodenpotentiale maassgebend. Unter der Annahme, dass Wasserstoff gegen eine Lösung von normalem Wasserstoffionengehalt das Potential O hat, finden wir als Lösungstension für Zink gegen eine Lösung von normalem Zinkionengehalt $= +0{,}770$ Volt, für eine entsprechende Bleilösung aber den Wert 0,148 Volt. Unter Berücksichtigung dieser Werte müsste man eigentlich annehmen, dass eine Ausfällung von Zink aus einer schwachsauren Lösung unmöglich ist, da ja genügend Wasserstoffionen bei einem bedeutend niedrigeren Potential entladen werden können. Erst bei der hypothetischen normalen Zinkhydroxydlösung $Zn(OH)_2$ ist Wasserstoff auf $+0.8$ Volt aufgerückt und müsste deswegen Zink aus dieser Lösung ohne Abscheidung von Wasserstoff gewonnen werden können. Nun zeigt aber die Erfahrung, dass es trotzdem gelingt, Zink ebenso wie Blei aus schwach saurer Lösung abzuscheiden, ohne dass eine merkbare Wasserstoffentwicklung sich geltend macht. Durch die Untersuchungen von Caspari[1]) ist nun dieser scheinbare Widerspruch aufgeklärt worden. Er fand, dass sichtbar Wasserstoff nur am Platin bei einem Potential, das von 0 nicht viel verschieden war, entwickelt würde; bei den meisten anderen Metallen muss eine dem betreffenden Metall eigentümliche Konstante, die sogenannte Ueberspannung, dem Werte 0 noch hinzugefügt werden, um Wasserstoff sichtbar in Bläschenform zu erhalten. Für Zink findet Caspari 0,7 Volt, für Blei 0,64 Volt, beide also mit sehr hohen Ueberspannungen. Ob diese Werte wirklich so hoch wie angegeben sind, oder kleiner, thut nichts zur Sache. Jedenfalls ist eine starke Verzögerung der Wasserstoffentwicklung sicher zu erkennen. Die im folgenden angegebenen Versuche scheinen ebenfalls für eine solche zu sprechen. Während nun Zink aus schwach saurer Lösung nur innerhalb des sogenannten Ueberspannungsgebietes abgeschieden werden kann, da seine Lösungstension die des Wasserstoffes um 0,77 Volt überragt, kann man beim Blei schon Verhältnisse schaffen, die eine Abscheidung von Wasserstoff auch gesetzmässig nicht mehr zulassen. Es gelingt leicht, Bleinitratlösungen herzustellen, die ein- bis zweifach normal sind. Vermindere ich die Wasserstoffionen-Konzentration des Bades auf $^1/_{1000}$ normal, so kann aus dieser Lösung, ohne dass man die Ueberspannung zu Hilfe nimmt, nur Blei und kein Wasserstoff ausgeschieden werden. Verstärke ich allerdings den Säuregehalt bedeutend, so kann man dann bei Stromdurchgang an der Kathode eine Abscheidung von Gasbläschen beobachten.

Wenn nun bei der Abscheidung eines Metalls im Bade bei Stromdurchgang Säure verbraucht wird, so ist das ein Zeichen dafür, dass Wasserstoffionen bei der Elektrolyse ihre Ladung abgeben.

Wie der Versuch zeigt, ist ein Ansäuern des Bades unbedingt notwendig, um

1) Caspari, Zeitschr. für Elektrochemie 1898.



glänzendes, homogenes Blei an der Kathode abzuscheiden.

Die Abnahme der Säurekonzentration.

Eine konzentrierte Lösung von Bleinitrat wurde ganz schwach angesäuert und mit einem Strom von 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter und 0,1 Volt Spannung während einer Reihe von Stunden elektrolysiert. Die zur Abscheidung von festem Blei gefundenen Bedingungen, welche im folgenden genauer dargelegt werden, wurden eingehalten. Nachdem das Kathodenblei etwa 2 mm stark geworden war, wurde die Platte herausgenommen, und es ergab sich, dass besonders der obere Teil der Platte nicht aus reinem Blei bestand, sondern mit Oxyd durchsetzt war, obwohl eine Schwammbildung noch nicht zu erkennen war.

Scheinbar haben wir es hier mit dem Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft zu thun, der in die Lösung diffundiert und oxydierend wirkt. Die in dem Bade befindlichen Wasserstoffionen werden nun auch bei bedeutend niedrigerem Potential entladen und sich mit dem Sauerstoff zu Wasser vereinigen.

Der Beweis, dass ebenfalls wie bei andern elektrolytischen Prozessen die Säure langsam verschwindet, wurde in folgender Weise geführt:

Bei Verwendung von Platinelektroden fällt aus einer stark sauren Bleinitratlösung bei der Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff, an der Anode das gesamte Blei als Bleisuperoxyd aus. Hierauf beruht ja bekanntlich die analytische Bestimmung des Bleis als Bleisuperoxyd. Vermindere ich die Säurekonzentration, so kann an der Kathode auch Blei niedergeschlagen werden. Ob $\overline{Pb}O_2$-Ionen in Lösung sind oder Bleisuperoxyd durch sekundäre Reaktionen gebildet wird, soll hier dahingestellt bleiben.

Arbeitet man mit einer löslichen Bleianode, so werden an dieser die NO_3-Ionen und Bleiionen zusammen Bleinitrat bilden, kathodisch wird meist Wasserstoff abgeschieden. Dieser Vorgang geht nun weiter, bis ein grosser Teil der Wasserstoffionen herauselektrolysiert ist. Nun scheidet sich immer mehr Blei ab, und man kommt in ein Gebiet, wo scheinbar kein Wasserstoff mehr abgeschieden wird. Ist nun in dem Gebiete der sogenannten Ueberspannung absolut die Abscheidung von Wasserstoff ausgeschlossen, so muss auch eine Abnahme der nunmehr vorhandenen Säure ausgeschlossen sein.

Versuch: In einem Zersetzungsgefässe, das etwa 500 ccm fasste, befand sich als Kathode ein blankes Kupferblech von etwa 50 qcm Oberfläche, als Anode ein gleich grosses Bleiblech. Die Lösung enthielt im Liter 400 g Bleinitrat und 100 g Natriumnitrat. Die freie Säure betrug 6,3 g HNO_3 im Liter, eine Zehntel-Normal-Lösung. Durch Titration mit Kongorot konnte der Gehalt an freier Säure leicht ermittelt werden. Strom 0,8 Amp. pro Quadratdecimeter. Die Spannung betrug im vorliegenden Fall etwa 0,05 Volt, war also äusserst niedrig. Hieraus können wir schliessen, dass ein Prozess vor sich geht, der nur mit geringem Energieverbrauch verbunden ist. Es ist eben nur die Arbeit, welche notwendig ist, um Blei von der Anode nach der Kathode zu transportieren.

Die Abnahme der Säure ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Zeit	Gehalt an freier Säure
0 Stunden	6,3 g in 100 ccm
1 „	4,1 „ „ „ „
2 „	2,5 „ „ „ „
3 „	1,4 „ „ „ „
4 „	1,2 „ „ „ „
5 „	1,0 „ „ „ „
6 „	1,0 „ „ „ „

Wir sehen also, dass trotzdem die freie Säure im Bade allmählich verschwindet, und zwar aufangs schneller, später langsamer. Das an der Kathode abgeschiedene Blei zeigt nunmehr keine Spur mehr von Oxyd, sondern ist völlig homogen und glänzend. Es lässt sich auch genau so biegen, wie ein Bleiblech, ohne zu zerbrechen. Die Anionen scheinen im wesentlichen hier Bleinitrat gebildet zu haben, wodurch sich die Bäder allmählich konzentrieren; eine Entwicklung von Stickoxyden etc. konnte nicht beobachtet werden.

Da Borchers[1]) in der Besprechung der Arbeit von Keith annimmt, dass die hier verwendete Essigsäure sich im Laufe des Prozesses zersetzt, wurde auch diese, und zwar nun die Vorgänge an der Anode, untersucht.

1) Borchers: Elektrometallurgie, Blei.

In 100 ccm sind gelöst 55 g Bleiacetat und 14 g essigsaures Kali. Das Ganze wird mit etwas freier Essigsäure versetzt.

Anodisch müsste sich bei einer Zersetzung neben Wasser Kohlensäure bilden, die gasförmig entweichen müsste. Bei Verwendung von Bleianoden, die nicht zu sehr verunreinigt sind, tritt allerdings dieser Vorgang nicht ein, wie nachstehender Versuch beweist (Fig. 137):

Die an einer Seite offenen Flaschen sind durch ein Diaphragma aus Pergament *d* getrennt und durch Klammer *k* zusammengehalten. Die beiden Bleielektroden erhalten ihre Stromzuführung durch die beiden gut gedichteten Korke. In den Anodenraum ragt eine Glasröhre, die zum Teil mit Wasser gefüllt ist, so dass ein Druck im Innern ein Zurückweichen der Flüssigkeitssäule bewirken muss.

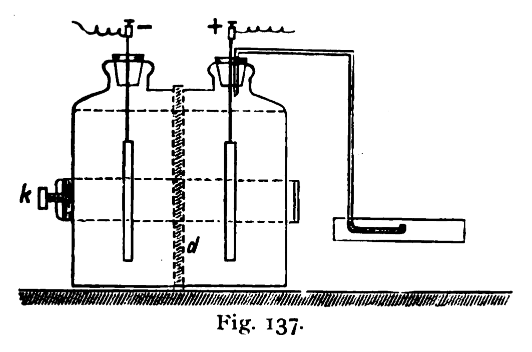


Fig. 137.

Obwohl nun mit einem Strom von 2 Amp. pro Quadratdecimeter gearbeitet wurde und mehrere Stunden der Versuch ging, konnte doch weder eine Entwicklung von Gas an der Anode bemerkt werden, noch zeigte sich in dem Glasrohr irgend welche Druckdifferenz an. Bei Verwendung von löslichen Anoden verschwindet demnach die freie Säure im Bade, aber Essigsäure und Salpetersäure bilden mit dem Anodenblei Bleiacetat, bezw. Bleinitrat, ohne sich merklich bei den angewandten geringen Spannungen weiter zu zersetzen.

Die Konzentration der Bleiionen und die Schwammbildung.

Behandelt man in der Kombination: kleine Bleikathode — verdünnte Bleisalzlösung — grosse Bleianode, mit steigender Spannung die Lösung, so findet man, dass die Kurve, mit *e* als Abscisse und *i* als Ordinate, nicht dem Ohmschen Gesetz gemäss linear ansteigt, sondern allmählich abfällt. Es werden offenbar an der Kathode anfangs mehr Ionen abgeschieden, als nachgeliefert werden können. Ist die Spannung so niedrig, dass die anderen Kationen nicht mit ausgefällt werden können, so stellt sich ein Gleichgewichtszustand für jede Spannung ein. Steigert man letztere aber soweit, dass nunmehr das nächste Kation, in unserem Fall das Wasserstoffion, abgeschieden werden kann, so steigt die Kurve steiler an. Es ist bekannt, dass man deswegen beim Messen der Zersetzungsspannung die Menge der in Lösung befindlichen Kationen oder Anionen recht gross wählt. Hat man nun eine verdünnte Bleisalzlösung, so wird bei entsprechendem Strom dieselbe in der Nähe der Kathode bald an Bleiionen verarmen, und Wasserstoff wird abgeschieden werden. Im folgenden sind einige Versuche angegeben, die das oben Gesagte bestätigen.

Versuch 1. Die Lösung, welche in das früher beschriebene Zersetzungsgefäss eingefüllt wurde, hatte einen Gehalt von 0,5 g Bleinitrat in 100 ccm H_2O.

Die Lösungen von chemisch reinem Bleinitrat in Wasser tragen alle einen sauren Charakter, sie röten Lackmuspapier, enthalten also freie H-Ionen. Verdünnte Lösungen trüben sich manchmal, und es müssen die basischen Salze durch einige Tropfen Säure in Lösung gebracht werden. Strom = 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter. Spannung = 4 Volt. Durch Zusatz von 0,8 g $Na\,NO_3$ sinkt die Spannung auf 1,67 Volt. Der Niederschlag ist sehr schwammig, und es scheiden sich hier an der Kathode weisse Flocken und Fäden ab. Daneben entwickelt sich auch Wasserstoff. Dadurch ist die Bildung von Bleihydroxyd, oder besser von basischen Bleinitratsalzen an der Kathode erwiesen. Der Bleiniederschlag bestand aus ganz feinen, mit dem blossen Auge nicht sichtbaren Teilchen.

Versuch 2. Die Lösung enthält nunmehr 6 g Bleinitrat in 100 H_2O und 4 g $Na\,NO_3$. Charakteristisch ist, dass nunmehr sofort die Spannung bei 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter auf 0,1 Volt fällt. Es bilden sich an der Kathode feine Bleikrystalle, dieselben lassen sich jedoch durch Darüberstreichen mit dem Finger entfernen. Der Niederschlag haftet also noch nicht fest, ist aber deutlich krystallinisch.

Das Bild verändert sich nicht wesentlich bei Anwendung von 8 g Bleinitrat und 4 g $NaNO_3$ in 100 ccm H_2O.

Versuch 3. Die Lösung enthält 25 g Bleinitrat und 10 g Natriumnitrat in 100 ccm H_2O. Die Spannung ist nunmehr 0,05 Volt bei gleichem Strom wie vorher. Ganz kleine, dicht nebeneinander liegende Krystalle, die sich nach einigen Stunden zu einem festen, homogenen Niederschlag vereinigen. Nur an den Rändern der Kathode befindet sich ein Kranz von dichten, festen Krystallen. Durch starkes Rühren konnte auch dies fast vermieden werden.

Versuch 4. In Lösung 35 g Bleinitrat und 10 ccm Natriumnitrat in 100 ccm H_2O. Es bildet sich ein dichter, festhaftender Ueberzug, der sich bei geeignetem Säurezusatz und entsprechender Laugencirkulation weiter verstärken lässt. Das abgeschiedene Blei ist von grosser Reinheit, ausser einer Spur Cu konnten nennenswerte Beimischungen nicht nachgewiesen werden.

Da ein Liter einer gesättigten Bleinitratlösung 461,49 g Salz enthält, so kann man die Konzentration noch steigern und den Strom infolgedessen etwas verstärken.

Mit gesättigten Bädern zu arbeiten ist nicht gerade empfehlenswert.

Da der Einfluss des zugemischten Natriumnitrats ebenfalls von Interesse ist, wurden der Reihe nach Versuche angestellt, die etwa alle 10 g $Pb(NO_3)_2$ in 100 ccm H_2O und dann 3 g, 10 g, 15 g, 20 g, und so weiter bis 40 g $NaNO_3$ in 100 ccm enthalten. Ebenso wie bei Bleinitrat konnte auch hier bei starker Konzentration ein besseres Anhaften und eine kompaktere Verbindung des Bleis an der Kathode konstatiert werden, so dass man als Norm aufstellen kann: Die Lösung muss hinreichend Bleikationen enthalten, muss aber entweder in Bezug auf Bleinitrat oder Natriumnitrat konzentriert sein.

Wie Foerster und Günther in ihrer Arbeit zeigten, besitzen Lösungen von Zinkchlorid ein grosses Lösungsvermögen für Zinkhydroxyd, besonders für basische Salze. Vier Teile Zinkchlorid lösen einen Teil ZnO auf.

Dieselben Erscheinungen zeigten sich auch bei dem Bleinitrat.

Es wurde frisch gefälltes Bleihydroxyd mit kochender Bleinitratlösung behandelt. Das Bleinitrat wirkt allerdings nicht so stark lösend wie Zinkchlorid, doch wurde konstatiert, dass bei Bleinitrat mit zunehmendem Gehalt der Lösung auch das Lösungsvermögen für basische Salze Hand in Hand ging.

Dieselbe Eigenschaft zeigt aber auch das Natriumnitrat in Lösung.

Versuch 5. Eine Lösung von 40 g Bleinitrat und 10 g $NaNO_3$ in 100 ccm H_2O wurde mit frisch gefälltem Bleihydroxyd kochend behandelt. Die heiss abfiltrierte Lösung zeigte immer noch eine schwach saure Reaktion. Beim Abkühlen fällt ein Teil des Bleies als basisches Salz wieder aus. Strom 0,4 Amp. Spannung 0,1 Volt.

Es tritt sofort deutliche Schwammbildung an der Kathode auf. Der Bleiniederschlag ist mit festen, zusammenhängenden Aesten versehen. Man bemerkt auch in der Nähe der Kathode das Auftreten von weissen Wolken. Hiermit ist festgestellt, dass die Lösung durch Behandeln mit Hydrat ihre Eigenschaft, festes Blei niederzuschlagen, verloren hat.

(Schluss folgt.)

REPERTORIUM.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Krystallisiertes Monocalciumaluminat. E. Dufau. Comptes rendus, **131**, 541—544 (1900). Die in der Litteratur vorhandenen Angaben über Calciumaluminate sind auseinandergehend, ob $CaAl_2O_4$, $Ca_2Al_2O_5$, oder $Ca_3Al_2O_6$, oder alle drei existenzfähig sind. Verfasser schmolz nun 100 Teile stark calcinierter Thonerde mit 60 Teilen Calciumoxyd im elektrischen Ofen mit 1000 Amp. und 45 Volt zusammen und erhielt eine filzige Masse, aus glänzenden feinen Nadeln bestehend. Aus Krystalldrüsen konnten die Nadeln ausgebrochen und mikroskopisch untersucht werden. Das pulverisierte Schmelzprodukt wurde mit heisser alkoholischer Salpetersäurelösung (1 %) behandelt, der Rückstand mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, getrocknet und analysiert; man fand das Verhältnis $Al_2O_3 : CaO$ entsprechend der Formel Al_2O_4Ca. — Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Nadeln; weicher als Glas; Dichte 3,67 bei 20°; haltbar in trockener Luft; durch



Wasser zersetzlich unter Fällung von Thonerde; es unterliegt Angriffen von Salzsäure schnell, von Salpeter-, Schwefel- und Flusssäure langsam; Fluor, in der Kälte wirkungslos, greift es in der Wärme unter starker Wärme-Entwicklung an; Chlor, Brom, Jod und Schwefel sind unwirksam bis zur Schmelztemperatur des Glases, Kohle im elektrischen Ofen reduziert es zu Carbiden. — Versuche, durch Erhitzen von Gemischen, deren Zusammensetzung den Polycalciumaluminaten entsprach, ergaben diese Verbindungen nicht, so dass nur die Verbindung $CaAl_2O_4$ zu existieren scheint. Die Krystallform (Nadeln) zeigt, dass es nicht in die Gruppe der Rubinen gehört, ebenso wie Berylliumaluminat, $CaCr_2O_4$ und $CaFe_2O_4$. H. D.

METALLOIDE.

Verfahren zur Gewinnung von **Phosphor** und anderem phosphorhaltigen Material mittels elektrischer Widerstandserhitzung. Die Electric Reduktion Co. hat auch ein deutsches Patent (Nr. 112832 vom 23. März 1898) auf ein Verfahren erhalten, in welchem absolut kein neuer Gedanke enthalten ist. B.

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 8. Oktober 1900:

Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G. Mit einem anderen Metall überzogener Draht aus Kupfer oder anderem wertvollen Metall. F. 12566 vom 20. 1. 00. Kl. 48a.

Dietrich, Vorrichtung zum abwechselnden Füllen und Entleeren von Beiztrögen und dergl. D. 10560 vom 26. 3. 00. Kl. 48d.

Am 15. Oktober 1900:

Voltohm, Elektricitäts-Gesellschaft, A.-G., Elektrolytischer Stromunterbrecher. B. 3915 vom 5. 6. 00. Kl. 21g.

Am 18. Oktober 1900:

Limb, Verfahren zur Darstellung von Carbiden der Erdalkalimetalle aus den entsprechenden Erdalkalisulfiden oder -sulfaten. L. 13790 vom 2. 12. 99. Kl. 12i.

Siemens & Halske, A.-G., Vorrichtung zur Darstellung von Ozon. S. 13170 vom 14. 12. 99. Kl. 12i.

Cheval und Lindemann, Elektrischer Sammler. E. 8450 vom 4. 8. 99. Kl. 21b.

Stendebach und Reitz, Verfahren zur Darstellung von Sammelelektroden. St. 6101 vom 9. 9. 99. Kl. 21b.

Am 22. Oktober 1900:

Ribbe, Sammelelektrode aus gefaltetem Metallblech. R. 14129 vom 21. 3. 00. Kl. 21b.

Ugrimow, Elektrische Heiz- und Kochvorrichtung. U. 1538 vom 21. 12. 99. Kl. 21h.

Bullier, La Société des Carbures Métalliques, Verfahren zur Darstellung von Schwermetallen, bezw. deren Carbiden im Schmelzfluss. B. 24421 vom 15. 3. 99. Kl. 40a.

Am 25. Oktober 1900:

Moore, Verfahren zur Herstellung von Borsäure aus Rohboraten unter gleichzeitiger Gewinnung von Chloraten. M. 17961 vom 17. 3. 00. Kl. 12i.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. A. 7135 vom 16. 5. 00. Kl. 21g.

Am 29. Oktober 1900:

Quintaine, Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustande. Q. 386 vom 17. 5. 00. Kl. 40a.

Heraeus, Verfahren zum Vereinigen von Aluminium mit Edelmetallen. H. 23878 vom 12. 4. 00. Kl. 49f.

Erteilungen.

Erteilt am 10. September 1900:

Mather, Vorrichtung zum Eindampfen von Lösungen und Gewinnung fester Stoffe daraus. Nr. 114835 vom 1. 7. 99. Kl. 12a.

de Visser, Vorrichtung zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten. Nr. 114738 vom 20. 1. 99. Kl. 12f.

Haas und Oettel, Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Cirkulation der Lauge ermöglicht. Nr. 114739 vom 3. 2. 00. Kl. 12i.

Kaiser, Galvanisches Element. Nr. 114740 vom 10. 8. 99. Kl. 21b.

Am 17. September 1900:

Jungner, Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. Nr. 114905 vom 19. 11. 99. Kl. 21b.

Accumulatoren- und Elektricitäts-Werke A.-G. vorm. Boese & Co., Sammelelektrode; Zus. z. Pat. Nr. 104243. Nr. 115006 vom 7. 3. 00. Kl. 21b.

Ferrum, Gesellschaft m. b. H., Verfahren zur Metallgewinnung. Nr. 114999 vom 21. 2. 97. Kl. 40a.

Lagarrigue, Amalgamiervorrichtung. Nr. 115013 vom 4. 6. 99. Kl. 40a.

Escales, Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber aus Halogensilber. Nr. 115014 vom 21. 7. 99. Kl. 40a.

Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen, Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlich vorkommenden Carnallits für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor. Nr. 115015 vom 15. 8. 99. Kl. 40a.

Miller Ore Reduction Syndikate, Verfahren zur Auflockerung von Erz durch Abschrecken im Wasser. Nr. 115124 vom 22. 11. 99. Kl. 40a.

Hoff, Verfahren zur Be- und Verarbeitung von Metallklein. Nr. 115001 vom 27. 4. 99. Kl. 49g.



Am 24. September 1900:

Aktien-Gesellschaft für Zink-Industrie vorm. Grillo, Verfahren zur trocknen Reinigung, bezw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen. Nr. 115333 vom 15. 12. 99. Kl. 12g.

Naef, Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. Nr. 115249 vom 22. 5. 98. Kl. 12k.

Clemm, Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Chlor aus Chloriden. Nr. 115250 vom 7. 4. 99. Kl. 12l.

Skwirsky, Elektrizitätssammler. Nr. 115336 vom 16. 11. 98. Kl. 21b.

Leitner, Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. Nr. 115367 vom 4. 6. 99. Kl. 21b.

Kalker Werkzeugmaschinen-Fabrik Breuer, Schumacher & Co., Elektrisch-hydraulische Schweisseinrichtung. Nr. 115170 vom 17. 10. 96. Kl. 21h.

Am 1. Oktober 1900:

Boehringer & Söhne, Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. Nr. 115463 vom 5. 5. 99. Kl. 12n.

Merck, Verfahren zur Darstellung von y-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. Nr. 115517 vom 19. 1. 00. Kl. 12p.

Bary, Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. Nr. 115680 vom 28. 6. 99. Kl. 21b.

Kaiser, Galvanisches Element. Nr. 115753 vom 17. 9. 99. Kl. 21b.

Aktien-Gesellschaft für Treber-Trocknung, Verfahren der elektrischen Erhitzung schwer schmelzbarer Substanzen. Nr. 115742 vom 2. 6. 98. Kl. 21h.

Darling und Harrison, Aus Portlandcement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurigflüssige Elektrolyse. Nr. 115746 vom 29. 11. 99. Kl. 40a.

Berley, Verfahren zum Reinigen von Zuckersäften durch verkupfertes Zinkpulver. Nr. 115629 vom 6. 1. 99. Kl. 86e.

Palm, Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften. Nr. 115630 vom 18. 4. 00. Kl. 89e.

Am 8. Oktober 1900:

Kentler und Steinert, Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung. Nr. 115808 vom 18. 2. 97. Kl. 1b.

Tribelhorn, Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden. Nr. 115953 vom 16. 2. 00. Kl. 21b.

Rigg, Verfahren zur Gewinnung, bezw. zum Abscheiden von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniakcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen. Nr. 115972 vom 21. 5. 99. Kl. 40a.

Am 15. Oktober 1900:

Frank und Caro, Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 116087 vom 24. 6. 98. Kl. 12k.

— — — Verfahren zur Darstellung von Cyaniden. Nr. 116088 vom 24. 6. 98. Kl. 12k.

Am 22. Oktober 1900:

Budrewiez, Verfahren zum Reinigen von Gasen von festen Verunreinigungen. Nr. 116334 vom 12. 7. 99. Kl. 12e.

Meyer, Vorrichtung zur ununterbrochenen Mischung von Flüssigkeiten in bestimmtem Verhältnis. Nr. 116350 vom 7. 12. 99. Kl. 12e.

Brown und Stedman, Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff oder anderen Gasen. Nr. 116410 vom 14. 7. 99. Kl. 12i.

Société Anonyme Suisse de l'Industrie Elektro-Chimique „Volta", Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. Nr. 116411 vom 21. 3. 99. Kl. 12i.

Fontaine, Diaphragma für Zweiflüssigkeitsbatterieen. Nr. 116412 vom 19. 12. 99. Kl. 21b.

Ricks, Stromleitende Verbindung zweier Elektroden mittels eines U-förmig gebogenen, aus einem Stück bestehenden Stromleiters. Nr. 116413 vom 11. 4. 00. Kl. 21b.

Ryan, Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium. Nr. 116319 vom 24. 5. 99. Kl. 48a.

Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Schweissverfahren unter Benutzung von Reaktionswärme. Nr. 116400 vom 8. 9. 99. Kl. 49b.

Am 29. Oktober 1900:

Löb, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. Nr. 116467 vom 31. 5. 00. Kl. 12q.

Marino, Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren. Nr. 116456 vom 21. 12. 98. Kl. 21b.

Ricks, Verfahren zur Herstellung von Sammelelektroden mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. Nr. 116469 vom 20. 10. 99. Kl. 21b.

— Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. Nr. 116470 vom 28. 11. 99. Kl. 21b.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 4. September 1900:

Rothberg, Aluminiumoxyd. Nr. 657453.

Mc Brair, Elektrischer Ofen. Nr. 657202.

Am 11. September 1900:

Bowker, Akkumulator-Elektroden. Nr. 657638.

Horry, Elektrischer Ofen. Nr. 657736.

Jamieson, Akkumulator. Nr. 657659.

Am 18. September 1900:

Cowles, Elektrischer Ofen. Nr. 658315.

Burton, Apparate zur Scheidung von Metallen aus Erzen. Nr. 657911.

Petersen, Anreicherung von Metallsulfiden. Nr. 657955.

Am 25. September 1900:

Naef, Herstellung von Alkali. Nr. 658576 und 658723.

Bradly, Elektrischer Ofen. Nr. 658698.

Coleman, Elektroden für Elemente. Nr. 658483.

Westman, Apparate und Verfahren zur Verarbeitung von Erzen. Nr. 658536 und 658412.

Coleman, Akkumulatoren. Nr. 658733 und 658734.

Am 2. Oktober 1900:

Carmichael, Elektroden. Nr. 658891.

Alzugaray, Gewinnung von Gold und Silber aus Erzen. Nr. 658938.

Am 9. Oktober 1900:

Collins, Gewinnung von Kupfer und Zink aus Erzen. Nr. 659339.

— Gewinnung von Zink und Kupfer aus Erzen. Nr. 659338 und 659340.

Am 16. Oktober 1900:

Edser, Apparate zur Elektrolyse von Alkalisalzen. Nr. 659655.

Borchers, Elektrischer Ofen. Nr. 660043.

Swindell, Metallurgischer Ofen. Nr. 659941.



Head und Wild, Verarbeitung von Tellurerzen. Nr. 659670 und 660013.

Lumière, Natriumpersulfat. Nr. 659820.

Am 23. Oktober 1900:

Sperry, Akkumulator-Elektrode. Nr. 660228.

Irving, Element. Nr. 660375.

Fleming, Apparate zum Auslaugen von Erzen. Nr. 660498 und 660499.

Teller, Verarbeitung schwer schmelzbarer Erze. Nr. 660173.

Meyer, Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen. Nr. 660116.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 5. September 1900 (22. 9. 00):

Columbus, Elektricitäts-Gesellschaft, G. m. b. H., Element. Nr. 21076 von 1899.

Akkumulatoren- und Elektricitäts-Werke A.-G., vorm. W. A. Boese & Co., Pressen zur Herstellung von Akkumulator-Elektroden. Nr. 5393 von 1900.

Am 12. September 1900 (29. 9. 00):

Needham, Verfahren zum Galvanisieren von Eisen. Nr. 17274 von 1899.

Lucas & New, Akkumulator. Nr. 18005 von 1899.

Pohl, Verfahren zur Herstellung von Kohle für elektrochemische Zwecke. Nr. 23830 von 1899.

Schmitt, Akkumulator-Elektroden. Nr. 8226 von 1900.

Alder, Verfahren zur Herstellung von Alkalicyaniden. Nr. 13531 von 1900.

Am 19. September 1900 (6. 10. 00):

Helm, Verfahren, um während des Betriebes die Kapazität von Blei-Akkumulatoren zu vergrössern. Nr. 12152 von 1900.

Am 26. September 1900 (13. 10. 00):

Relin & Rosier, Akkumulatoren. Nr. 24297 von 1899.

Burke, Kaufhold & Russel, Herstellung von Kohlen für elektrische Zwecke. Nr. 12434 von 1900.

Rooper, Akkumulatoren. Nr. 13816 von 1900.

Am 3. Oktober 1900 (20. 10. 00):

Spence, Shearer & Craig, Herstellung von Alkali-Bichromat. Nr. 11847 von 1900.

Am 10. Oktober 1900 (27. 10. 00):

Vereinigte Elektricitäts-A.-G. & Klandy, Elektrochemische Reinigung metallischer Flächen. Nr. 19785 von 1899.

Round, Verfahren und Apparate für galvanotechnische Zwecke. Nr. 19793 von 1899.

Lugard, Akkumulatoren. Nr. 22143 von 1899.

Mac Rae, Akkumulator-Elektroden. Nr. 13095 von 1900.

Roepper, Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Alkali und Erdalkali-Hydraten. Nr. 14899 von 1900.

Am 17. Oktober 1900 (3. 11. 00):

Voelker, Elektrisches Verschmelzen von Glas. Nr. 12672 und 12673 von 1900.

Kopier-Telegraph, G. m. b. H., Elektrochemischer Telegraph. Nr. 14275 von 1900.

Am 24. Oktober 1900 (10. 11. 00):

Moore, Allen, Ridlon & Quincy, Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Alkali-Hydraten und Chlor. Nr. 4269 von 1900.

Jaubert, Herstellung der Hydrate von Erdalkali-Peroxyden. Nr. 10630 von 1900.

Langville, Thermosäule. Nr. 12249 von 1900.

Garuti & Pompili, Apparate zur Elektrolyse von Wasser. Nr. 12950 von 1900.

Bowker, Akkumulator. Nr. 15710 von 1900.

Am 31. Oktober 1900 (17. 11. 00):

Luckow, Gewinnung von Alkali-Hydraten. Nr. 20925 von 1899.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 27. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 720. Harperath, Prof. Dr. L., an der Universität Cordoba, Argent.; durch J. H. van't Hoff.

„ 721. König, Professor Dr. Walter, Greifswald, Bismarckstrasse; durch M. Le Blanc.

„ 722. Elsner, Julius, Direktor der Kontinentalen Hochofengesellschaft, Dortmund; durch Hans Goldschmidt.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 778. Russische Accumulatorfabrik Tudor, St. Petersburg, Pesotschnaja 41.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



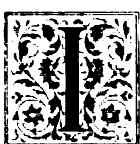
ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 25. 20. Dezember 1900. VII. Jahrgang.

EINIGES ÜBER DAS VERHALTEN ELEKTROLYTISCHER GLÜHKÖRPER.

Von *W. Nernst* und *W. Wild*.

(Aus dem Institut für Elektrochemie an der Universität Göttingen.)



Im folgenden möchten wir einige Messungen mitteilen, die von uns an elektrolytischen Glühkörpern ausgeführt worden sind, welch letztere im Sinne des D. R.-P. 117031 hergestellt waren, also im wesentlichen aus den Oxyden des Zirkons, des Thoriums, des Yttriums und den damit verwandten seltenen Erden bestanden; grossenteils wurde das Material der Stifte uns freundlichst von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft zur Verfügung gestellt. Die Stifte selber wurden jedoch, wo nichts anderes bemerkt ist, hier im Laboratorium angefertigt. Die benutzten Messapparate waren teils die bekannten, vorzüglichen Original-Weston-Instrumente, teils Kopieen derselben, wie sie in neuerer Zeit von einer Anzahl Firmen in den Handel gebracht werden. Sämtliche Messinstrumente wurden zur grösseren Sicherheit mittels von der physikalischen Reichsanstalt geaichter Widerstände und mittels Normalelemente (Clark und Weston) kontrolliert. Bei den photometrischen Messungen dienten als Normalien von der Reichsanstalt geaichte Glühlampen.

Bei den photometrischen Bestimmungen, die mit Hilfe des Lummer-Brodhunschen Photometers ausgeführt wurden, entsteht eine gewisse Schwierigkeit bei der Vergleichung des stark rötlichen Lichtes der Normallampen mit dem fast rein weissen Lichte der elektrolytischen Glühkörper. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden die zu untersuchenden Glühkörper nicht mit einer gewöhnlichen Glühlampe, sondern mit einem schwach belasteten und daher so gut wie völlig konstanten, zweiten elektrolytischen Glühkörper, der also als Normallampe diente, verglichen. Die photometrischen Einstellungen sind dann von einer Schärfe, die nichts zu wünschen übrig lässt. Natürlich liess es sich nicht umgehen, diese elektrolytische Normallampe an die gewöhnlichen Normallampen anzuschliessen, welche Einstellung aber nur relativ selten vorgenommen zu werden brauchte; zur grösseren Sicherheit und um subjektive Momente auszuschliessen, wurden diese Einstellungen in der Regel von mehreren Personen ausgeführt. Die Lichtstärken sind in Hefner-Einheiten angegeben.

Die elektrolytischen Glühkörper besassen stets die Form dünner, gerader Stäbe; es war daher gegeben, sie senkrecht zu ihrer Axe zu photometrieren, wie man ja auch z. B. die länglich geformten Auerbrenner und auch die gewöhnlichen Glühlampen stets senkrecht zu ihrer Axe misst; um die mittleren sphärischen Lichtstärken zu erhalten, sind daher die unten angegebenen Zahlen mit einem konstanten Faktor $\left(\frac{\pi}{4}\right)$ zu multiplizieren [1]).

Die Anregung der Versuchsglühkörper geschah stets mit einer Flamme. Ueber die Temperatur, bei der die Stifte angehen, haben wir sehr viele Versuche gemacht; je nach der Zusammensetzung lag sie bei 500 bis 700°. Die Aenderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur ergab sich z. B. für einen derartigen Stift folgendermaassen:

Temperatur:	600	700	800	900	1000	1100°
Leitfähigkeit:	0,03	0,16	0,64	1,84	3,6	$9{,}9 \times 10^{-2}$

Bei diesen Versuchen wurden die Stifte in einem elektrischen Platinofen erhitzt und die Temperatur durch ein Thermoelement der Firma Heraeus bestimmt. Die Messungen haben nur orientierenden Charakter; die Leitfähigkeiten sind in reziproken Ohm pro Centimeter-Würfel ausgedrückt.

Charakteristik.

Das Verhalten der Glühkörper bei wechselnder Belastung ist aus den umstehenden Tabellen ersichtlich (A = Ampère, V = Volt, K = Kerzen, W = Watt).

---

1) Vergl. dazu z. B. Liebenthal, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **19**, S. 235, Formel 17 (1899).

Tabelle 1.

A.	V.	K.	W./K.
0,15	192	16,7	1,72,
0,20	197	29,5	1,33,
0,22	197	35,8	1,21,
0,25	196	46,5	1,05,
0,30	194	61,1	0,95,
0,35	188	86,0	0,76.

Tabelle 2.

A.	V.	K.	W./K.
0,25	173	18,6	2,32,
0,35	185	40,2	1,61,
0,40	187	55,7	1,34,
0,50	187	89,6	1,04,
0,60	184	128	0,87,
0,70	180	175	0,72,
0,80	174	227	0,61.

Tabelle 3.

A.	V.	K.	W./K.
0,6	192	48,6	2,36,
0,8	198	100	1,58,
1,0	199	166	1,20,
1,2	198	230	1,03,
1,4	195	313	0,87,
1,6	192	380	0,80.

Tabelle 4.

A.	V.	K.	W./K.
1,2	128	75	2,04,
1,6	134	136	1,57,
2,0	137	227	1,20,
2,4	138	324	1,02,
2,8	136	442	0,86,
3,2	133	ca. 600	0,70.

Die Dimensionen waren:

Stift	I	II	III	IV
Länge	17	23	33	30 mm,
Dicke	0,32	0,6	1,1	1,87 mm.

Es berechnen sich die maximalen spezifischen Helligkeiten, die bei diesen vier Versuchen erzielt wurden, zu 10 bis 16 Kerzen pro Quadratmillimeter.

Lebensdauer.

Von den zahlreichen Versuchen über die Lebensdauer verschiedener Stifte seien unten folgende Tabellen mitgeteilt, die uns besonders charakteristisch erscheinen. Es ist dabei noch zu bemerken, dass als Stromquelle die hiesige Centrale (220 Volt Gleichstrom) diente, deren an sich wenig veränderliche Spannung ausserdem noch dadurch völlig konstant gehalten wurde, dass die grosse Akkumulatorenbatterie des Instituts parallel gestaltet war. Kam bisweilen eine stärkere Ueberspannung, so trat einfach ein mit einem Läutewerk verbundener automatischer Ausschalter in Thätigkeit, ohne dass die Dauerversuche die geringste Störung erfuhren. Vor jedem Stift lag ein regulierbarer Vorschaltwiderstand und ein zweiter, gut polsternder, aus dünnem Platin- oder Eisendraht gefertigter Widerstand. Stromstärke und Spannung konnten in jedem Augenblick für jeden Stift mittels weniger einfacher Handgriffe kontrolliert werden. So konnte, was absolut notwendig ist, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will, mit Sicherheit jeder Stift auf die jeweilig gewünschte Belastung eingestellt und auf ihr völlig konstant erhalten werden. (St. = Stunden.)

Tabelle 5.

St.	V.	A.	K.	W./K.
0	184	0,21	28,5	1,35,
21	181	0,21	26	1,46,
45	183	0,215	30	1,31,
69	184	0,215	31	1,28,
93	186	0,21	28,5	1,36,
141	188	0,21	31	1,28,
165	188	0,20	28	1,34,
207	190	0,193	25,6	1,43,
231	191	0,192	24,5	1,50.

Nachdem die Belastung des Stiftes in 231 Stunden, bis auf 1,50 Watt pro Kerze zurückgegangen war, wurde der Versuch abgestellt. Es wird genügen, einige weitere Versuche nur auszugsweise wiederzugeben:

Tabelle 6.

St.	V.	A.	K.	W./K.
0	181	0,22	30,5	1,30,
68	181	0,22	29,5	1,35,
188	191	0,21	29,5	1,36,
260	197	0,20	30,0	1,31,
308	201	0,19	27,0	1,42.

Tabelle 7.

St.	V.	A.	K.	W./K.
0	190	0,41	64	1,21,
15	193	0,41	58	1,37,
87	193	0,41	58	1,37,
209	197	0,41	59	1,37,
351	200	0,41	56	1,46,
447	203	0,41	57,5	1,45.

Tabelle 8.

St.	V.	A.	K.	W./K.
0	183	0,41	67	1,12,
81	188	0,41	61	1,27,
177	194	0,41	63	1,26,
249	205	0,40	70	1,17.

Tabelle 9.

St.	V.	A.	K.	W./K.
0	184	0,85	123	1,27,
48	186	0,95	130	1,36,
144	187	0,95	118	1,50,
168	188	1,0	134	1,40,
354	191	1,0	133	1,44,
426	193	1,0	134	1,44,
522	196	1,0	130	1,50.

Da der letzte Stift sich im Laufe des Versuches als zu schwach belastet erwies, so wurde seine Stromstärke mehrfach erhöht. — Ein aus der Fabrikation der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft herstammender Stift verhielt sich folgendermaassen:

Tabelle 10.

0	180	0,38	57,7	1,19,
70	181	0,38	50,7	1,36,
190	185	0,38	52	1,35,
262	185	0,38	49	1,43,
334	192	0,38	58	1,26.

Bei einer mittleren Belastung von 1,35 Watt (= 1,73 sphärisch) kann man nach den obigen Tabellen bei den dünnsten Stiften auf circa 180 Stunden, bei den dicken auf das Doppelte und mehr rechnen. Uebrigens geht keineswegs der Glühkörper nach dieser Zeit notwendig zu Grunde; vielmehr brennt er mit schwächerem Nutzeffekt in der Regel noch längere Zeit weiter. Die Möglichkeit eines leichten Ersatzes des verbrauchten Glühkörpers durch einen neuen wird in vielen Fällen gestatten, dass man sich mit einer Lebensdauer des Stiftes von 200 bis 300 Stunden begnügt. Geht man mit der Belastung ein wenig herunter, so wächst, wie bei den gewöhnlichen Glühlampen, die Lebensdauer sehr stark. In allen Fällen steigert sich der Wattverbrauch noch infolge des Vorschaltwiderstandes um ca. 5 bis 15%. Es ist zu hoffen, dass späterhin, wenn die Fabrikation weiter durchgebildet sein wird, die obigen Resultate noch merklich übertroffen werden können.

Bekanntlich verwendet man in der Praxis die Glühlampen mit einer Belastung von circa 4 Watt (sphärisch; vergl. Lummer, „Licht und Leuchten", Vortrag in der Polytechn. Gesellschaft am 5. Februar 1897). Die Bogenlampe liefert nach dem gleichen Autor ohne Glocke ca. 1 Watt, in die Glocke u. s. w. eingebaut ca. 1,7 Watt pro Kerze. Beim Vergleich der elektrolytischen Glühkörper mit den bisherigen elektrischen Beleuchtungsarten ist zu beachten, dass mit dem Einbau der Glühkörper in die Lampe, besonders bei den Selbstzündern durch die Heizkörper, immer noch einige Prozente Licht wieder verloren gehen, wie das übrigens bei den gewöhnlichen Glühlampen durch den Einbau in eine Glas- oder Porzellanschale ebenfalls geschieht. Im Ganzen wird man also sagen können, dass Lampen mit elektrolytischem Glühkörper ungefähr halb so viel Energie, wie die gewöhnlichen Glühlampen, aber ca. 20% mehr, als grosse Bogenlampen, konsumieren. Beim Vergleiche mit der Bogenlampe ist übrigens noch zu beachten, dass die neuen Lampen im Gegensatze zur Bogenlampe für höhere Spannungen, z. B. 220 Volt, herstellbar sind, dass das unangenehme Flackern der Bogenlampe völlig fehlt, dass die elektrolytischen Glühkörper eine viel grössere Lebensdauer besitzen, als die Kohlen der Bogenlampe, und dass, wenn man z. B. anstatt der üblichen 400 Watt-Bogenlampe zwei elektrolytische Automatlampen von je 200 Watt benutzt, man im allgemeinen eine rationellere Lichtverteilung erzielen wird. Bei der Kompliziertheit der Verhältnisse und der grossen Zahl der Faktoren, die für eine elektrische Lampe in Frage kommen, möchten wir hier von einem eingehenden Vergleiche der verschiedenen Beleuchtungsarten absehen; ein Umstand z. B., der für die Praxis gewiss sehr mitspricht, nämlich die rein weisse Farbe der elektrolytischen Glühkörper, ist bei einem ziffernmässigen Vergleiche überhaupt nicht in Ansatz zu bringen. Hier handelt es sich eben um Fragen, die definitiv erst durch die Praxis entschieden werden können, wozu sich ja baldigst Gelegenheit bieten wird.

Zum Schlusse möchten wir noch auf einige wissenschaftliche Anwendungen hinweisen, die man von den neuen Glühkörpern machen kann. Seit langem wird hier im Institut schon in der Vorlesung zur objektiven Galvanometerablesung eine kleine, automatische Lampe benutzt, von deren dünnem geraden Stift in bekannter Weise ein Bild auf eine Skala entworfen wird, das auch bei hellstem Tageslichte gut sichtbar ist und dabei eine relativ scharfe

Ablesung gestattet. Bei Spektralversuchen (und natürlich auch beim bolometrischen Arbeiten) werden die Glühkörper in vielen Fällen den bisher benutzten intensiven Lichtquellen (Bogenlicht, Zirkonlicht) insofern überlegen sein, als sie bei etwa gleicher spezifischer Helligkeit viel bequemer nahe an den Spalt gebracht werden können. — Wegen des Umstandes, dass die neuen Glühkörper intensive und dabei räumlich wenig ausgedehnte Lichtquellen sind, kann man sie auch mit einer sehr kurzen, z. B. nur 1 m langen, optischen Bank exakt vergleichen. Bringt man gefärbte Flüssigkeiten vor die Glühkörper, so hat man ein einfaches und dabei ziemlich genaues Kolorimeter. Setzt man ausserdem noch Lichtfilter vor die Glühkörper, so kann eine solche Anordnung häufig ein Spektralphotometer ersetzen. In solchen Fällen ist es am vorteilhaftesten, die beiden (möglichst gleichen) Glühkörper hintereinander zu schalten, wodurch der Einfluss kleiner Stromschwankungen eliminiert wird.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse mit Anwendung eines Diaphragmas. H. Ost und W. Klapproth. Zeitschr. f. angew. Chem. **1900,** 827—829. Den vielen, zum Teil weit verbreiteten Büchern über Elektroanalyse haftet ein Uebelstand an, der dem Ref. schon häufig unangenehm aufgefallen ist, dass man nämlich in ihnen wohl sorgfältig ausgearbeitete Methoden angegeben hat, in den seltensten Fällen aber sagen konnte, warum die Analyse gerade so, und nicht anders gemacht werden muss. Es liegt das daran, dass bei weitaus den meisten für elektroanalytische Zwecke benutzten Lösungen die Vorgänge an den Elektroden nicht bekannt sind, überhaupt, auch bei einfachen Salzlösungen, eingehende Untersuchungen über den Verlauf der Reaktionen nicht vorliegen. Fast nur bei technisch wichtigen Prozessen hat man diese Vorgänge genau studiert, wie bei der Chloratbildung, der Kupfersulfatanalyse, Goldchloridelektrolyse und einigen anderen, fast ganz aber fehlt es an Untersuchungen, die das wichtige Gebiet der Elektroanalyse behandeln. Hier liegt noch ein reiches Gebiet von lohnenden Arbeiten offen.

Einen Beitrag zur Hebung dieses Uebelstandes liefert vorliegende Arbeit. Die quantitative Fällung des Antimons leidet an der Schwierigkeit, dass während der Elektrolyse mit dem zunehmenden Gehalt an Natriumpolysulfid die Badspannung sinkt und bei nicht rechtzeitiger Unterbrechung das Antimon durch das zur Kathode wandernde Polysulfid wieder aufgelöst wird. Die Vorgänge in solcher Lösung haben Verff. genau verfolgt.

In einer Platinschale befand sich ein kleineres, jener gleich geformtes Diaphragma aus Pukallmasse, welches die Anodenflüssigkeit und die Platinanode enthielt. Als Versuchsflüssigkeiten dienten eine Lösung von Schlippeschem Salz, Na_3SbS_4 mit 0,0985 g Sb in 10 ccm und eine reine Schwefelnatriumlösung 195 g Na_2S im Liter enthaltend. War das Antimon im ganzen Apparat gleichmässig verteilt, so schied sich nur der im Kathodenraum befindliche Teil desselben quantitativ aus, während das Metall aus dem Anodenraum nicht in den Kathodenraum zu wandern vermochte. Quantitative Ausbeuten erhielt man, wenn die 10 ccm Antimonlösung nur in den Kathodenraum eingetragen wurden.

Na_2S-Lösung ccm	t^0 Cels.	Spannung bei 1 Ampère anfangs	Spannung bei 1 Ampère zuletzt	Dauer Stunden	Sb erhalten (statt 0,0985)
50	kalt	4,2	3,7	5	0,097
50	70°	2,0	3,8 (32°)	3	0,0984
80	70°	2,5	1,7	2	0,099
50	70°	1,8	1,8	1 1/4	0,099

Man sieht, dass bei dieser Anordnung die Methode sehr brauchbar ist. Bringt man die Antimonlösung nur in den Anodenraum, so fällt keine Spur Antimon an der Kathode, dagegen Schwefelantimon an der Anode aus. Die Menge des Natriumsulfids ist von Wichtigkeit. Befindet sich das Antimon nur im Kathodenraum, so wandert bei Anwesenheit von viel Natriumsulfid kein Antimon in den Anodenraum, bei wenig Natriumsulfid aber wohl, und wird als Schwefelantimon ausgefällt. Da das Metall nicht mit dem positiven Strom wandert, kann es nicht als Kation vorhanden sein. Bei Gegenwart von viel Na_2S wird nur dieses elektrolysiert, Schwefel scheidet sich ab und löst sich wieder zu Natriumpolysulfid, das sich entladende Natrium fällt sekundär Antimon aus. Ist aber wenig Na_2S vorhanden, so beteiligt sich das Na_3SbS_4 ebenfalls an der Stromleitung, und das Antimon wandert im negativen komplexen Ion zur Anode und scheidet Antimonsulfid und Schwefel (welch letzterer zur Polysulfidbildung gelöst wird) aus nach der Formel

$$2\,\overset{\cdot\cdot\,++}{SbS_4} + 6\,(\overset{\cdot\cdot}{-}) = Sb_2S_5 + S_3.$$



Im weiteren wurden die Vorgänge an Kathode und Anode gesondert betrachtet. Bei der Elektrolyse des reinen Natriumsulfids entwickelte sich an der Anode kein Gas, nur Schwefel wurde abgeschieden und zu Polysulfid gelöst. An der Kathode entwickelte sich die der angewandten Strommenge äquivalente Menge Wasserstoff. Bei Gegenwart von $Na_3\,Sb\,S_4$ wurde Wasserstoff und Antimon an der Kathode abgeschieden, zusammen der Strommenge äquivalent (Aequivalent des Antimons $\frac{1}{5}\,Sb$), und zwar prozentisch um so mehr Wasserstoff, je höher die Stromdichte. An der Anode tritt zunächst nur Schwefel auf, der sich, wenn genügend Schwefelnatrium zugegen ist, zu Polysulfid löst; später tritt auch durch Zerlegung des entstandenen Natriumhydroxyds Sauerstoff auf (doch nur als Gas, wenn hohe Stromdichte und wenig Schwefelnatrium), oder es bildet mit dem Polysulfid Thiosulfat; Thiosulfat scheint das einzige Oxydationsprodukt zu sein, weitere Versuche darüber werden angekündigt. (Durkee behauptet, dass Natriumsulfid durch die Elektrolyse zunächst zu Natriumthiosulfat, dann vollständig zu Natriumsulfat oxydiert werde. Vergl. diese Zeitschr. **3**, 153 [1896]. Scheurer Kestner hat weder die Abscheidung von Schwefel, noch die Bildung von Hyposulfit beobachten können, dies. Zeitschr. **4**, 215 [1897]. Schon diese Widersprüche machen eine eingehende Untersuchung über diese Frage wünschenswert). H. D.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Apparate zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten von Otto. D. R.-P. Nr. 114738 vom 20. Januar 1899. Für elektrolytische sowohl wie für eine grosse Zahl rein chemischer Verfahren ist es von Wichtigkeit, den Zusatz gewisser Reagenzen in abgewogenen Posten und regelmässigen Zeitintervallen zu bewerkstelligen. Otto hat hierzu eine Vorrichtung konstruiert, welche aus zwei Messbehältern besteht, die durch einen beweglichen Wagebalken selbstthätig geöffnet und nach Aufnahme des gelösten Zusatzes geschlossen werden. Eine Ausführungsform dieses Apparates ist in Fig. 138 in Vorderansicht, in Fig. 139 in Seitenansicht dargestellt.

a und *b* sind zwei Wasserbehälter, welche je 500 Liter fassen. Durch *c* fliesst das zu klärende Wasser in *b* ein, bis es durch *d* nach *e* überläuft. Der Wagebalken *f* geht infolgedessen nach unten. Dabei hebt sich mittels zweiarmigen Hebels Spund *v*, der Behälter *b* entleert sich infolgedessen durch *g* in einen unter dem Wassermesser befindlichen Behälter, wo gleichzeitig die Zuführung der Chemikalien aus dem Messbehälter erfolgt. Die Ueberlaufbehälter an beiden Seiten des Wassermessers werden durch nicht gezeichnete eiserne Zapfen, die ein Spundventil am Boden des Ueberflussbehälters beim Aufschlagen desselben lockern, ebenfalls zum abwechselnden Ausfluss gebracht.

Die Vorrichtung für die Zuführung der Chemikalien ist auf der Vorderseite des Wassermessers angebracht. Aus einem Gefäss fliesst beim Hochgehen des Wagebalkens nach der einen Seite die Säurelösung oder dergleichen durch das Rohr *h* und durch einen der Dreiweghähne *i* in einen der kleinen Messbehälter *p*

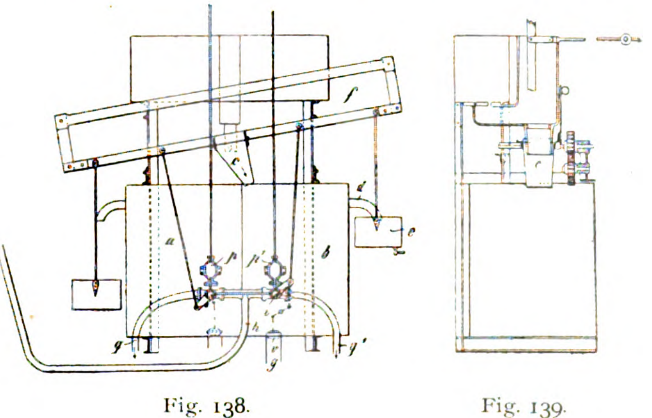


Fig. 138. Fig. 139.

oder p^1, bis das Niveau in dem auf dem Behälter angebrachten Kapillarrohr gleich dem im hölzernen Gefäss ist. Dreht sich nun der Wagebalken, so dreht sich auch der Dreiweghahn um 90^0. Es fliesst z. B. der Inhalt von p^1 durch q^1 ab, so dass sich also die Säurelösung aus p^1 mit dem Wasser aus *b* mischt; inzwischen füllt sich Messbehälter *p*, dessen Inhalt sich dann beim Zurückdrehen des Wagebalkens durch *q* entleert und sich mit der Flüssigkeit aus *a* mischt.

Die Apparate *p* und p^1 sind aus Rotguss (100 Teile Kupfer und $12^1/_2$ Teile Zinn) verfertigt und haben gleichen Inhalt.

Die Dimensionen der Chemikalien-Zuführungsapparate sind natürlich abhängig von der Grösse der Wassermesser, sowie der Stärke der Säure- oder dergleichen Lösung, welche man zur chemischen Behandlung von Flüssigkeiten anwendet. B.

Reinigung und Wiederbelebung von **Kontaktsubstanzen.** Aktien-Gesellschaft für Zink-Industrie, vorm. Wilhelm Grillo und Schröter. D. R.-P. Nr. 115333 vom 15. Dezbr. 1899. Wir haben schon früher über die Kontaktsubstanz der oben genannten Erfinder berichtet. Dieselbe bestand aus Platinmetallen auf einer löslichen Grundsubstanz, z. B. Alkalisulfat. Um nun die mechanisch von den Röstgasen hinein-

gebrachten, sowie chemisch niedergeschlagenen Verunreinigungen (Erzstaub, Arsen, Antimon, Quecksilber u. s. w.) aus der Kontaktmasse wieder zu entfernen, soll eine Reinigung derselben mit Chlor oder anderen Halogenen erfolgen.

Die Ausführung des Verfahrens kann direkt im Kontaktofen ohne Umfüllung der Masse, aber auch ausserhalb desselben, etwa in einem geheizten Rohre oder einer Gasretorte vorgenommen werden.

Bei der Vornahme der Regeneration im Kontaktapparat ist es zweckmässig, den SO_2-Gasstrom abzustellen und zunächst durch einen Luftstrom zu ersetzen, um die noch vorhandenen SO_2- und SO_3-Gase zu verdrängen. Sodann wird dem Luftstrom ein Quantum Chlorgas beigefügt, welches am einfachsten aus einem Cylinder mit flüssigem Chlor entnommen werden kann. Das Ueberleiten des Chlors, entweder im Gemisch mit Luft oder anderen indifferenten Gasen, oder auch allein, geschieht so lange, bis keine flüchtigen Verbindungen mehr entweichen, was durch Untersuchung der Abgase festgestellt werden kann. Die gewöhnliche Hitze des Kontaktofens ist für die Ausübung dieses Reinigungsprozesses ausreichend und kann äusserlich noch etwas gemässigt werden, um eine etwaige geringe Einwirkung des Chlors auf die eisernen Wände der Kontaktapparate zu verhindern.

Falls die erwähnten flüchtigen Verbindungen und Metalle in Oxydform vorhanden sind, kann man dieselben vor Ueberleiten des Chlorgases durch einen Strom von Leuchtgas, Kohlenoxyd oder dergleichen reduzieren. B.

ELEKTROTHERMISCHE VORRICHTUNGEN.

Ueber einen **Ofen** von Pradon berichtet Reyvall in Eclairage électrique 1900, **23**, Seite 169. Er tadelt zunächst die gebräuchliche Anordnung der Elektroden der bekannteren elektrischen Oefen, in denen die eine Elektrode als langer Kohleblock ausgebildet ist, während die andere Elektrode durch den ebenfalls aus Kohle bestehenden Boden des Schmelzgefässes gebildet wird. Es sollen bei einer derartigen Anordnung die Bedingungen zur Selbstinduktion des Ofenstromkreises und damit die Energieverluste recht bedeutende werden können. Pradon glaubt diese Verluste durch folgende Elektrodenanordnung beseitigen zu können. Er stellt den Herd des Ofens aus einem Metallkasten *a* von nicht magnetischem Material her, derselbe steht durch einen Ring *c* mit einem Kohleblock *b* in leitender Verbindung, ist aber im übrigen durch eine isolierende Auskleidung *d* ausser Kontakt mit dem Kohleblocke. Der noch freie Raum zwischen *b* und der Auskleidung *d* wird mit Kohle (zerkleinerten Elektrodenresten) gefüllt. Die Kontakte für die Stromleitung auf dem Behälter *a* sind auf vier Stellen gleichmässig verteilt. Die obere Elektrode *f* wird durch eine bronzene Klammer *g* gehalten; sie ist mit einer Schutzhülle *h* aus Kalk oder anderem für den Schmelzprozess geeigneten Material umgeben. Der Schmelzraum selbst ist mit einer Auskleidung *k* und dem Metallmantel *i* umgeben. Also die Auskleidung zieht sich oben nach der Elektrode *f* hin zusammen, besitzt jedoch für den Austritt der Gase und zur Beschickung des

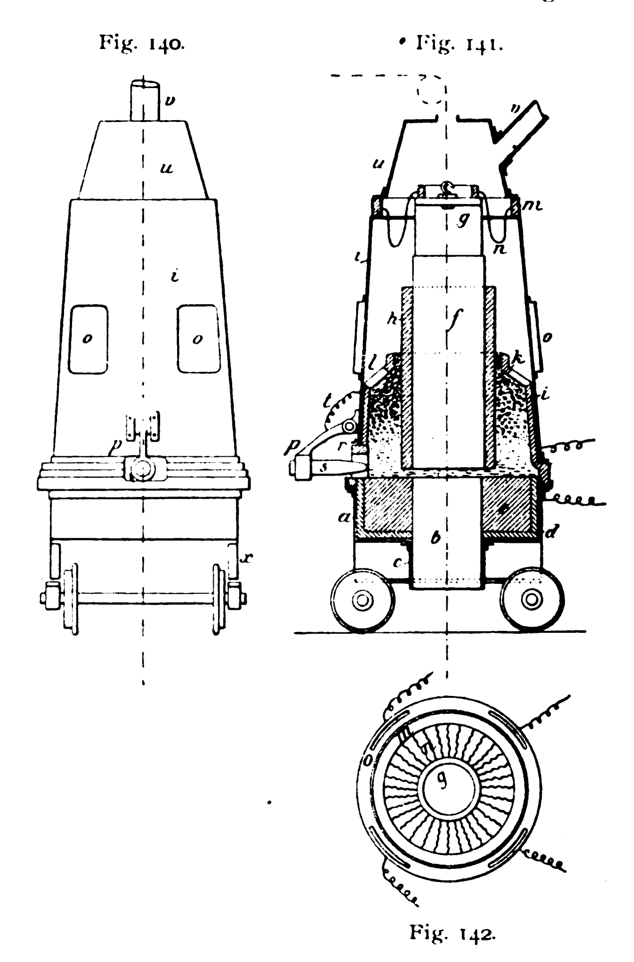


Fig. 140. Fig. 141. Fig. 142.

Ofens mehrere Oeffnungen *l*. Auch der obere Mantel *i* soll aus nicht magnetischem Material bestehen. Die Stromzuleitung zur Elektrode *f* erfolgt durch Ring *mg* und Kabel *n*. Der Ring *m* liegt direkt auf Mantel *i*, welcher gleich dem Gefäss *a* an vier symmetrisch liegenden Stellen an die Stromleitung angeschlossen ist. Die Beschickung des Ofens erfolgt durch Oeffnung *o* in dem Mantel *i* und die bereits genannte Oeffnung *l* in der Auskleidung *k*. Die Gase werden durch eine Haube *u* und die Röhre *v* abgeführt. Der Abstich der Schmelzprodukte erfolgt durch einen Kohlestab *s*, welcher durch einen schwingbaren Arm *p* und durch ein Kabel *t* mit dem

Mantel *i* in leitender Verbindung steht und auf einem Bolzen *r* beweglich so angeordnet ist, dass er leicht in das Stichloch eingesetzt werden kann.

Mit dieser Anordnung will Pradon alle Spannungsschwankungen fast vollständig beseitigen und die ganze Leistung des Stromes auf die Mitte des Ofens konzentrieren. B.

METALLOIDE.

Silicium. Während Scheid nach einem früheren Patente das Silicium durch Umsetzung von Siliciumcarbid mit Kieselsäure herstellen wollte, setzte er nach einer neueren deutschen Patentschrift Nr. 112800 vom 8. August 1899 zu der nach der Gleichung

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO$$

sich berechnenden Menge von 60 g Kieselsäure und 24 g Kohle, 5 bis 30% vom Gewichte der angewendeten Kieselsäure, eines sauren, neutralen oder basischen Silikats der Alkalien, Erdalkalien oder Erden, indem er die feinst gepulverten Rohmaterialien, Quarz und Kohle, und z. B. saures Wasserglas in obigen Mengenverhältnissen aufs innigste vermischt; z. B. werden 60 kg Quarz, 24 kg Kohle mit 3 bis 18 kg eines Natronwasserglases von der Formel $Na_2Si_3O_7$ entsprechend einem Gehalte von ca. 75% SiO_2 und 25% Na_2O in einer Kugelmühle aufs innigste vermischt. Man kann auch ohne Beeinflussung des Resultates neutrale, z. B. nach der Formel Na_4SiO_4, oder auch basische nach der Formel Na_6SiO_5 zusammengesetzte Silikate verwenden; ebenso kann man die sauren, neutralen oder basischen Silikate der Erdalkalien oder Erden, z. B. des Aluminiums, mit gleich gutem Erfolge anwenden.

Am vorteilhaftesten hat sich beim praktischen Ofenbetrieb die Verwendung eines sauren Wasserglases von oben angegebener Formel $Na_2Si_3O_7$ erwiesen, und zwar im Verhältnis eines Zusatzes von 6 bis 8 kg dieses Wasserglases zu 60 kg Quarzmehl und 24 kg Kohle.

Man kann auch einen grösseren Zusatz des Silikates unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute an Silicium verwenden, doch wirkt dann ein teilweises Verdampfen der Alkalien sehr lästig und störend, so dass obige Mischung empfohlen werden kann, ohne dass jedoch die dort gegebenen Zahlenverhältnisse als bindend und für den praktischen Gebrauch allein geeignet angesehen werden sollen. Durch diesen Zusatz eines Silikats wird einerseits erreicht, dass das gebildete Silicium im Augenblicke seines Entstehens von der Silikatschmelze aufgenommen und, ohne dass es selbst oder das geschmolzene Silikat irgend eine Wirkung aufeinander ausüben, dadurch vor der Verflüchtigung geschützt wird. Der Siliciumdampf gerät nämlich im Augenblicke der Bildung aus dem Bereiche der Elektrode, bezw. des Lichtbogens und wird von der es umgebenden flüssigen Silikatschmelze, die eine weit niederere Temperatur als die benachbarte Lichtbogenzone hat, kondensiert und aufgenommen, so dass eine Verflüchtigung des permanent entstehenden Siliciums hintangehalten und dasselbe in der als Aufsaugmittel angewendeten Silikatschmelze angesammelt, bezw. angereichert wird, wenn man nur Vorsorge trägt, dass stets eine genügende Menge des Ansammlungsmittels sich in der Nähe der Lichtbogensphäre vorfindet. Die Stromausbeute wird so um das Acht- bis Zehnfache und mehr gesteigert. Anderseits wird durch den Zusatz eines Silikats die gleichzeitige Bildung des Siliciumcarbids mit Sicherheit vermieden, da der zugesetzte Kohlenstoff, falls er auf seinem Wege nicht auf ein Kieselsäureteilchen trifft, keine Gelegenheit findet, sich mit dem gebildeten Silicium zu Siliciumcarbid zu vereinigen, indem erstlich das Silicium sofort von dem Silikat aufgenommen, etwa gleichzeitig entstehendes Carbid aber momentan durch dieses unter Reduktion des Alkalioxydes des Silikats zu Alkalimetall, das seinerseits nun wieder einen äquivalenten Teil der Kieselsäure des Silikats zu Silicium reduziert, zerlegt werden wird, so dass als Endprodukte Silicium und entweichendes Kohlenoxyd (CO) auftreten. Ferner wird aber auch ein lokaler Ueberschuss von Kohlenstoff durch das zugesetzte Silikat sofort unschädlich gemacht, bezw. oxydiert. Ausserdem wird die Entmischung des Gemenges von SiO_2 und C durch den Zusatz der sauren, neutralen oder basischen Silikate gänzlich verhütet, da der Kohlenstoff durch die sinternde, bezw. leicht schmelzende Silikatmasse eingehüllt und an der Verflüchtigung gehindert wird; auch bei Unterbrechung des Betriebes kann also das schon in Reaktion gewesene Rohmaterial wiederum benutzt werden, ohne dass es nötig ist, einen der Komponenten der Mischung wieder zu ergänzen.

Für die Erzielung der zur Reaktion erforderlichen hohen Temperatur kann sowohl nach dem Prinzipe der Lichtbogen, als auch dem der Widerstandserhitzung gearbeitet werden; selbstredend ist es gleichgültig, ob Wechsel- oder Gleichstrom bei dem Prozesse verwendet wird, ebenso kann an Stelle Joulescher Wärme auch eine andere geeignete Wärmequelle benutzt werden. Die Silikate durch andere Verbindungen zu ersetzen, ist nicht angängig, da die Haloïdsalze durch die überaus leichte Verdampfbarkeit jeden Grossbetrieb unmöglich machen und die Sauerstoffsalze entweder wie die des Schwefels und Phosphors mit Silicium sehr leicht flüssige Verbindungen eingehen oder wie die der Borsäure mit Silicium für die Technik wertlose Körper bilden.

Folgende Gleichungen mögen die einzelnen Fälle veranschaulichen, doch ohne dass sie für den Erfinder bindend und ausschliessend sein sollen.

$$\text{I.}\quad SiO_2 + Na_2Si_3O_7 + 6C = 3Si + Na_2SiO_3 + 6CO,$$

$$\text{II.}\quad 2SiO_2 + 2Na_2SiO_3 + 6C = 3Si + Na_4SiO_4 + 6CO,$$

$$\text{III.}\quad 2SiO_2 + 3Na_4SiO_4 + 6C = 3Si + 2Na_6SiO_5 + 6CO,$$

$$\text{IV.}\quad 2SiO_2 + 4Na_6SiO_5 + 6C = 3Si + 3Na_8SiO_6 + 6CO.$$

Gewerblich sind nach diesem Verfahren schon ca. 100 kg von krystallinischem Silicium im Grossbetriebe dargestellt und dabei ein Produkt von ca. 99% Reingehalt an Silicium erhalten worden, das, wie oben schon erwähnt, nur einige Hundertstel Prozente Kohlenstoff enthält. Pro 1 Kilowattstunde können also bei richtiger Führung des Ofenbetriebes mit Leichtigkeit ca. 25 bis 30 g Silicium erhalten werden.

B.

METALLE.

Braunes Molybdänoxyd und **Molybdänmetall** erhielten Rogers und Mitchell (Journ. of the Am. Chem. Soc. 1900, **22**, 350) auf folgende Weise.

50 g Molybdänoxyd werden in einer ausreichenden Menge Ammoniaklösung bis zur Entstehung einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, dann auf etwa das doppelte Volumen verdünnt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und nochmals mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt. Auf Zusatz von etwa 15 bis 25 ccm einer zehnprozentigen Lösung Zinnchlorür entsteht ein schwerer, schnell sich setzender Niederschlag, welcher durch mehrmaliges Dekantieren schnell ausgewaschen wird. Man filtriert nun die letzte Flüssigkeit vollständig ab, bringt den Niederschlag dann in eine Abdampfschale, in welcher man ihn schnell bei 100° trocknet; er entspricht dann dem Oxyd Mo_3O_8. Dieses Oxyd wird in einem Porzellanschiffchen in eine Verbrennungsröhre geschoben, durch welche man einige Minuten lang Wasserstoff hindurchleitet, ehe man dieselbe mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Unter weiterem Hindurchleiten von Wasserstoff erhitzt man zunächst eine Stunde, lässt abkühlen, wiegt und erhitzt nochmals 15 Minuten, und fährt fort, bis das Gewicht konstant bleibt. Die Reduktion nimmt höchstens 1 bis 1½ Stunde in Anspruch, kann jedoch durch Anfeuchten des Oxydes mit einigen Tropfen Wasser beschleunigt werden. Das so erhaltene Molybdän stellt ein aschgraues Pulver dar.

Die Verfasser dieser Mitteilung haben die Reduktion auch auf elektrischem Wege ausgeführt, indem sie einen dicken Kohlenstab aushöhlten, die Höhlung mit dem Oxyd füllten und als Gegenelektrode einen etwas dünneren Kohlenstab oberhalb dieses Tiegels anordneten. Beide Elektroden waren durch zwei entsprechende Hälse in einen Glasballon eingeführt, in welchen durch einen dritten Hals vor Beginn der Erhitzung Wasserstoff eingeleitet wurde. Die Verfasser beschreiben das so erhaltene Metall als matte, stahlgraue, sehr harte Masse.

Es ist vollständig ausgeschlossen, dass auf diese Weise ein kohlenstofffreies Metall erhalten werde.

B.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 26. 27. Dezember 1900. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROLYTISCHE AUSFÄLLUNG VON METALLISCHEM BLEI AUS LÖSUNGEN UND DIE BLEISCHWAMMBILDUNG.

Von *L. Glaser*.

(Schluss.)

Die Bleischwammbildung.

Man muss deswegen auch für Bleisalzlösungen (Bleinitrat) das Resultat von Foerster bestätigen, dass die Bildung basischer Salze an der Kathode das homogene Abscheiden des Metalles stört und den Bleischwamm bildet.

Bei genauer Beobachtung des Prozesses sieht man, dass an der Kathode ein Flüssigkeitsstrom entsteht, der nach oben strebt. Die Lösung wird eben durch Entladen von Blei-Ionen verdünnter. Da nun verdünnte Bleinitratlösungen geringere Mengen basischer Salze zu lösen vermögen, so kann schon infolge der Konzentrationsänderung basisches Salz an der Kathode ausfallen. Ohne also eine Entladung von Wasserstoff anzunehmen, kann auch in Lösungen, die entsprechend basische Salze gelöst enthalten, eine Schwammbildung eintreten. Deswegen muss ja immer freie Säure zugesetzt werden, um die basischen Salze zu vernichten.

Die weiter gefundenen Resultate, wie Einhalten einer gewissen Stromstärke, Hand in Hand mit dieser geht natürlich die entsprechend niedrige Spannung, starkes Rühren der Lösung u. s. w. lassen sich hieraus erklären. Nur steht nicht ganz damit in Einklang, dass bei einer Temperatur von etwa 90 ⁰ C. der Bleiniederschlag weniger gut ausfällt.

Man muss beachten, dass durch Temperaturerhöhung wohl die Aufnahmefähigkeit der Lösung für basische Salze etwas erhöht wird, anderseits aber diese letzteren sich wohl bei höheren Temperaturen rascher bilden und die Abscheidung von Wasserstoff aus der Lösung erleichtert wird, weil der Wert der Gaskette mit steigender Temperatur stark abfällt.

Zusätze von Stoffen, welche die basischen Salze zu lösen vermögen, wie Ammoniumpersulfat in geringer Menge, ebenso die Entwicklung von unterchloriger Säure im Bade erhöhen stark die Festigkeit des Niederschlages. Auch Zusätze von Pyrogallol, Hydrochinon u. s. w. haben dieselbe Wirkung.

Analoge Verhältnisse, wie bei dem Bleinitrat finden sich, wenn man Bleiacetat als Elektrolyten verwendet.

Versuch: In 100 ccm sind gelöst 55 g $Pb(CH_3COO)_2$ und 14 g KCH_3COO.

Das Bad wird mit freier Essigsäure etwas versetzt. Stromdichte = 0,4 Amp. pro Quadratdecimeter. Spannung = 0,1 Volt.

Es bildet sich auch hier ein fester, zusammenhängender Niederschlag, doch zeigen sich bei ruhigem Stehen über Nacht an den Rändern kleine Krystalle; die Lösung muss deswegen immer gut umgerührt werden. Ein Zusatz von Ammoniumacetat wirkt günstiger als Kaliumacetat.

Die Spannung beträgt hier 0,1 Volt; Borchers[1]) giebt in seinem früher citierten Abschnitt über Blei dieselbe bei 20 Amp. pro Quadratmeter = 0,2 Amp. pro Quadratdecimeter zu 0,4 bis 0,5 Volt an. Er muss scheinbar mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet haben; setzt man in seine folgende Berechnung nun den Wert 0,1 Volt ein, so verschiebt sich dieselbe dementsprechend.

Die Resultate dieses Abschnittes sind folgende:

Bei Verwendung von Bleinitrat und Bleiacetat lässt sich das Blei in fester Form an der Kathode abscheiden. Die Schwammbildung ist analog den Verhältnissen bei der Zinkelektrolyse in dem Abscheiden schwer löslicher, basischer Salze an der Kathode zu suchen, die die gleichmässige Krystallisation hindern. Alle Zusätze, die die basischen Salze zu lösen oder $Pb(OH)_2$ zu reduzieren vermögen, verhindern die Schwammbildung.

Die Elektrolyse der schwerlöslichen Bleisalze.

(Bleichlorid, Bleisulfat.)

Bleichlorid: Eine gesättigte Lösung dieses Salzes enthielt 6 g $PbCl_2$ und 30 g KCl in 100 ccm. Durch starken Chloralkalizusatz wird

1) Borchers: Elektrometallurgie des Bleies.

die Löslichkeit von Bleichlorid erhöht. Strom = 0,2 Amp. pro Quadratdecimeter. Spannung: anfangs 1,7 bis 1,8 Volt. Letztere geht langsam in die Höhe.

Die hohe Spannung ist zum grössten Teil durch Vorgänge an der Anode hervorgerufen. Schon von Beginn der Elektrolyse an macht sich deutlich die Bildung von unterchloriger Säure bemerkbar. An der Anode bildet sich rasch eine Schicht von Chlorblei, welches aber fast nicht in Lösung geht. Dadurch wird der Widerstand des Bades mehr und mehr erhöht, die Spannung steigt.

An der Kathode entwickelt sich bald Wasserstoff.

Das abgeschiedene Blei ist schwarz und schwammig, ohne jeden Zusammenhang. Eine bessere Abscheidung erzielt man, wenn man mit $PbCl_2$ als Bodenkörper arbeitet, geringe Stromdichten anwendet und den durch ein Diaphragma von der Anode getrennten Kathodenraum stark umrührt.

Ersetzt man die 30 prozentige Chlorkaliumlösung durch eine 30prozentige Natriumsulfatlösung, so bildet sich bei einer Spannung von 1,8 Volt und 0,2 Amp. pro Quadratdecimeter an der Anode auch Superoxyd, der Niederschlag haftet fester an, doch ist auch hier der Lösungsvorgang an der Anode nicht bedeutend.

Aehnliche Verhältnisse zeigt das Bleisulfat. Bei Anwendung einer Platinkathode entwickelt sich aus mit H_2SO_4 angesäuerten $PbSO_4$-Lösungen nur Wasserstoff bei einer Spannung von 1,8 Volt.

Ersetzt man die Kathode durch ein Bleiblech, so findet keine Gasentwicklung mehr statt. An der Anode bildet sich PbO_2.

Man kann bei geringer Stromstärke das Blei kathodisch festhaftend niederschlagen und auf diese Weise in gewisser Beziehung metallisches Blei und Schwefelsäure aus Bleisulfat erhalten. Es wird sich die Abscheidung von Pb so lange fortsetzen, bis die Säurekonzentration so gross ist, dass der Ueberspannungswert überschritten wird.

Anwendung der festen Bleiabscheidung.

Unter Berücksichtigung der oben gefundenen Resultate wurde nunmehr eine etwa 10 mm starke massive Bleiplatte durch Elektrolyse ausgeschieden, wodurch nachgewiesen wurde, dass man auch bei längerer Dauer der Niederschlagsarbeit gute Resultate erhalten kann.

Es wurde versucht, eine eiserne Röhre von 40 mm Durchmesser, welche in der Mitte durch eine Flansche verbunden war, gleichmässig mit Blei zu überziehen. Der Niederschlag war etwa 1 mm dick und überzog das ungefähr 30 cm lange Bleirohr völlig gleichmässig, so dass man wohl annehmen kann, dass eine Verbleiung auf elektrolytischem Wege nicht in den Bereich der Unmöglichkeit gehört.

Viel grösseres Interesse bietet natürlich die Trennung von Blei und Silber, die ja nunmehr leicht möglich ist. Die 5 % metallisches Silber enthaltenden Bleiplatten wurden als Anoden in die Lösung von Bleinitrat, welche mit Bleichlorid gesättigt war, eingehängt.

Die Versuchsbedingungen zur Erzielung eines festhaftenden Bleiniederschlages wurden eingehalten.

Man kann, um das Bad sauer zu halten, auch mit Salzsäure versetzen.

Bei Stromdurchgang bildet sich an der Anode neben Bleinitrat primär Silbernitrat, das sich sofort mit dem Chlorblei zu Chlorsilber umsetzt. In Berührung mit der Anode geht aber das Chlorsilber rasch wieder in metallisches Silber über, das in dichtem, schwarzem Ueberzug die Anode bedeckt und von dieser abfällt. Da auch noch kleine Bleiteilchen im Anodenschlamm sich finden, so ist eine Lösung des Silbers durch die freie Säure des Bades ausgeschlossen.

In dem Blei der Kathode fand sich Silber nicht vor.

Es zeigt sich, dass der Zusatz von Chloriden zum Bade auch auf die Festigkeit des Bleiniederschlages von günstigem Einfluss ist. Es bilden sich Spuren von unterchloriger Säure, da für Chloride die Bleianode wie eine unlösliche Anode wirkt.

Die Trennung von Blei und Silber gelingt ebenfalls in einer Bleiacetatlösung. Da den Versuchen entsprechend kein Säureverbrauch durch Zersetzung des Anions eintritt und wegen der geringen Spannung die Stromkosten geringe bleiben, so würde sich eine Trennung des Bleies und Silbers wohl auch technisch ausführen lassen.

Der Einfluss der Stromstärke.

In den meisten technischen Abhandlungen über Zinkausfällung durch Elektrolyse ist die Stromdichte als Maass angegeben worden, welche man einhalten muss, um gute Niederschläge zu erhalten. Ich habe deswegen dieselbe ebenfalls bei meinen Versuchen angegeben. Weit besser wäre es, genau die Spannung anzugeben, denn nur hierdurch kann man den Verlauf genau übersehen. Elektrolysiert man eine verdünnte Metallsalzlösung mit zunehmendem Strom, so wird anfangs, wenn das Metall abgeschieden wird, die Spannung am niedrigsten sein. Verarmt die Kathode an Metallkationen, so steigt entsprechend die Spannung, um erst konstant zu werden, wenn ein Ion ausgeschieden wird, das in grosser Menge vorhanden ist; in den meisten Fällen ist dies der Wasserstoff. Nun steigt die Spannung gleichmässig, entsprechend dem Produkte $i \cdot w$ im Werte an.

Man darf sich im allgemeinen nicht dem Werte von Wasserstoff nähern oder denselben gar überschreiten, da auch die Abscheidung des Wasserstoffes den Bleiniederschlag in saurer Lösung nicht mehr eben und gleichmässig erscheinen lässt. Diese Erscheinung wird bei Zink verhältnismässig leichter eintreten, als bei dem Blei.

Während die genaue Beobachtung der Spannung bei den sauren Lösungen nicht so von Belang ist, da hinreichend Kationen in der Lösung sind, giebt dieselbe genaue Aufschlüsse bei der Elektrolyse der alkalisch reagierenden Lösungen.

Die alkalischen Lösungen.

Sieht man ab von den Vorgängen an der Anode, und betrachtet nur die Kathode, so wird sich Wasserstoff aus einer normalen MOH-Lösung ausscheiden, und zwar in Bläschenform am Blei bei einer Spannung von $0{,}8 + 0{,}64 = 1{,}44$ Volt. Im vorhergehenden kam ich zu dem Resultat, dass eine in Bezug auf Bleihydroxyd gesättigte Bleinitratlösung zur Abscheidung von festem Blei absolut ungeeignet ist, da ja eben basische Salze die Grundursache der Schwammbildung sind. Im folgenden will ich, von dieser Lösung ausgehend, durch Zufügen von OH-Ionen in Form von $NaOH$ die Vorgänge bei den alkalischen Lösungen studieren. Foerster und Günther[1]) kamen in einem Nachtrag zu dem Resultat, dass aus alkalischen Lösungen eine glatte Zinkabscheidung einfach unmöglich sei.

Sie widerrufen deswegen ihren aufgestellten Satz, da nach diesem sich an der Kathode festes Metall bilden müsste, da ja eine Bildung von Bleihydroxyd an der Kathode ausgeschlossen ist, weil $NaOH$, bezw. KOH, es leicht zu lösen vermag.

Versetze ich die hochkonzentrierte Bleinitratlösung mit Hydroxyl-Ionen, so wird bis zum Sättigungsgrad der Lösung für basische Bleisalze die Lösung klar bleiben, alsdann fällt Bleihydroxyd aus.

Ein weiterer Zusatz von $NaOH$ wird Hydroxyd ausfällen und Natriumnitrat bilden. Dies geht weiter, bis das gesamte Blei als Bleihydroxyd entweder ausgefällt oder in Lösung vorhanden ist.

Hier unterstützt die Untersuchung der Umstand, dass Natriumnitrat erhebliche Mengen von basischem Bleinitrat zu lösen vermag.

Man kann, ohne das Bild zu stören, auch annehmen, dass Bleihydroxyd von $NaNO_3$ aufgenommen wird.

Bei diesem Punkte will ich stehen bleiben und die Untersuchung fortsetzen, um zu gleicher Zeit eine Parallele zu ziehen zwischen diesen Versuchen und denen von Foerster und Günther. Die Lösung enthält nunmehr an Kationen Pb, H und Na, an Anionen OH und NO_3. Der Widerstand der Lösung ist gering, da Na und NO_3 in grosser Menge vorhanden sind. Bleikationen sind nur in geringer Menge vorhanden, wie der Versuch zeigen wird. Bleihydroxyd bleibt als Bodenkörper, um den Versuch übersichtlicher zu machen.

Bei geringer Stromdichte ist die Klemmenspannung ungefähr gleich 0,18 Volt, also äusserst niedrig. Man kann aus dieser Zahl wohl einen Schluss auf die in Lösung vorhandenen Blei-Ionen machen.

Die Spannung steigt aber bei einer geringen Stromentnahme von ungefähr 0,2 Amp. pro Quadratdecimeter langsam an, um bis 0,7 Volt in die Höhe zu gehen.

1) Foerster und Günther, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 301—303.

Verstärkt man den Strom noch etwas, so kann die Spannung noch weiter ansteigen.

Wurde die Lösung umgerührt, so fiel die Spannung sofort auf den Anfangswert.

Der Niederschlag ist anfangs fest und gleichmässig, je höher aber die Spannung steigt, um so unregelmässiger wird er.

Lässt man aber das Rührwerk laufen, so kann man ihn gleichförmig bekommen, da die Spannung nur gering ist.

Man kann wohl annehmen, dass bei dieser geringen Spannung ein Entladen von Natrium- oder Kalium-Ionen ausgeschlossen ist.

Durch das Höhergehen der Spannung fällt der Strom. Arbeitet man demgemäss mit gleicher Stromdichte, so muss man immer mehr in die Höhe gehen, also dadurch die Klemmenspannung immer mehr steigern. Da nun durch ein Ansteigen der Hydroxyl-Ionenkonzentration die Wasserstoff-Ionenkonzentration zurückgedrängt ist, so muss sich Wasserstoff erst bei relativ sehr hohen Spannungen abscheiden. Für eine auch stark verdünnte Lösung von Bleihydroxyd ist es nunmehr ausgeschlossen, dass H eher ausgeschieden wird als Pb, auch ohne dass man den Wert für die Ueberspannung noch dazuaddiert.

Demnach wird hierbei wohl nur Blei abgeschieden werden.

Erst wenn der Strom so stark wird, dass Blei-Ionen nicht mehr genügend nachgeliefert werden können, entwickelt sich Wasserstoff. Da aber Natriumnitrat mit zunehmder Konzentration immer mehr Bleihydroxyd, bezw. basische Bleisalze zu lösen im stande ist, so ist es am besten, eine stark konzentrierte Lösung dieses Salzes anzuwenden.

Das aus solchen Lösungen abgeschiedene Blei ist fest und glänzend, aber nur bei geringer Klemmenspannung; das Aussehen ist sogar besser und gleichförmiger als das des aus sauren Lösungen abgeschiedenen Kathodenbleies.

Hier können wir schon erkennen, welchen grossen Wert die genaue Verfolgung der Klemmenspannung während der Elektrolyse hat.

Eine weitere Erhöhung der Hydroxyl-Ionenkonzentration bringt nunmehr wieder Bleihydroxyd in Lösung; es entstehen Verbindungen von dem Typus $Pb\langle{}^{OM}_{OM}$.

Foerster fand bei seinen Untersuchungen über Zinkate, dass die ausgeschiedenen Krystalle ungefähr nach der Formel $Zn\langle{}^{ONa}_{OH}$ zusammengesetzt sind. Es liegt nahe, anzunehmen, dass $Pb(OH)_2$ und $Pb\langle{}^{ONa}_{ONa}$, bezw. die entsprechenden Zinkverbindungen gemeinsam in Lösung sind, und zwar ist bei geringem Ueberschuss des Alkalis sicher eine grössere Menge des Bleihydroxydes in Lösung, denn

$$[Pb] \cdot [OH]^2 = \text{Konst.},$$

da festes Bleihydroxyd als Bodenkörper zugegen ist. Eine Erhöhung der Hydroxyl-Ionenkonzentration wird daher eine Verminderung der Blei-Ionen des Bleihydroxydes in der Lösung zur Folge haben. Das letztere fällt ja allerdings nicht aus, sondern bildet eben entsprechend mit dem Alkali neues Alkaliplumbat.

Nimmt man nun unser oben untersuchtes Beispiel, so wird sich die Menge des vorhandenen Bleihydroxydes stark vermindert haben.

Bei Stromdurchgang treten jetzt andere Verhätnisse auf.

Jetzt ist, da $Pb\langle{}^{ONa}_{ONa}$ dissociiert ist, in $\overline{Pb}\,\overline{O}_2$- und $\overset{+}{Na}$-Ionen das Blei nur zum kleinen Teil als Kation vorhanden, der grössere Teil wandert von der Kathode weg zur Anode.

Bei geringen Spannungen und starkem Umrühren ist jedoch immer noch aus diesen Lösungen, vielleicht im Gegensatz zum Zink, festes, kompaktes Blei zu erhalten, jedoch mit steigender Zugabe von Hydroxyl-Ionen immer schwieriger.

Die Klemmenspannung bleibt jetzt nur kurze Zeit niedrig, um bald in die Höhe zu gehen. Da H-Ionen ebenfalls nur in äusserst geringer Menge vorhanden sind, so macht der Strom gewöhnlich erst bei der Abscheidung der M-Ionen Halt.

Nunmehr setzt auch eine starke Wasserstoffentwicklung ein, auch Blei wird in grosser Menge abgeschieden, aber der Form nach so verschieden, dass man auf den ersten Blick sieht, dass es nicht mehr die nur in geringen Mengen vorhandenen Bleikationen sein können, sondern Blei, das durch sekundäre Einwirkung, vielleicht des abgeschiedenen Na oder K auf die Verbindung $Pb\langle{}^{ONa}_{ONa}$, erhalten worden ist.

Dies sind auch die Verhältnisse, welche Foerster und Günther bei ihrer Zinkabscheidung hatten. Bei geringem Hydroxyl-Ionengehalt beobachteten sie anfangs schon eine schwache Wasserstoffentwicklung an der Kathode, die bei stärkerem Gehalt der Lösung an Hydroxyl-Ionen noch zunimmt.

Man muss demnach annehmen, dass ihre Klemmenspannung ungefähr gleich 0,8 + 0,7 Volt = 1,5 Volt war, wenn wir die Anode mit 0 einsetzen.

Der Wert 0,8 Volt ist für eine normale Hydroxyl-Ionenkonzentration angenommen. Er ist ja im vorliegenden Falle etwas kleiner, wenn man eine geringere OH-Ionenkonzentration annimmt.

Der Wert 0,7 der Ueberspannung muss aber ganz eingesetzt werden, da ja deutliche Wasserstoffentwicklung auftritt.

Man kann also als Norm aufstellen, dass man für die Zinkelektrolyse an der Kathode höchstens 1,8 bis 1,4 Volt aufwenden darf. Der Potentialsprung an der Anode ist nicht zu berücksichtigen. Da Zink bei 0,74 Volt aus normaler Lösung sich ausscheidet, so kann man annehmen, dass bei 0,85 bis 0,95 Volt kathodisch sicher schon Zink abgeschieden wird.

Für Blei ist der Wert, der kleineren Lösungstension entsprechend, ebenfalls kleiner.

Jetzt gelingt es auch, die noch unerklärten Vorgänge bei Zusatz von Ammoniak zu erklären.

Ammoniak ist in Lösung nur sehr schwach dissociiert, folglich wird ein Hinzugeben desselben zur Lösung die Konzentration der Hydroxyl-Ionen und entsprechend die der Bleikationen nicht wesentlich ändern. Nun kommt ferner noch dazu, dass Ammoniak viel weniger befähigt ist, Verbindungen, die denen des Kaliumplumbats ähnlich sind, zu liefern. NH_3 addiert sich mit Vorliebe dem Kation an[1]).

An der Kathode findet bei der Entladung nun nicht mehr eine Einwirkung auf das Plumbat statt, sondern das Ammoniak entweicht als solches.

Bei stärkerem Zusatz von Ammoniak treten dieselben Verhältnisse auf wie bei Zusatz von verdünnter $NaOH$.

Hieraus erklärt es sich, dass man bei Ammoniakzusätzen festes Blei bekommt, wie die nachfolgenden Versuche zeigen.

1) Nernst, Theoret. Chemie, III. Aufl., S. 347.

Versuch 1. Frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Bleihydroxyd wurde in $^1/_{10}$ normaler Kalilauge gelöst, und zwar unter langem Kochen. Stromdichte: 0,4 Ampère, Spannung: 1,22 Volt. Schöne biegsame und homogene Abscheidung von Blei an der Kathode. Anodisch bildet sich hier schon PbO_2. Dies ist auch ein Beweis dafür, dass wir PbO_2-Ionen in der Lösung haben. Eine Wasserstoffentwicklung ist nicht zu konstatieren; doch ist die gute Abscheidung nur zu erzielen, wenn man konstant das Rührwerk laufen lässt oder für rasche Stromcirkulation sorgt. Bleihydroxyd muss als Bodenkörper vorhanden sein.

Die Spannung steigt sonst an, und die Abscheidung von Wasserstoff beginnt. (Sekundäre Bleischwammbildung.)

Versuch 2. Bei Verwendung einer achtfach normalen KOH-Lösung, die in entsprechender Weise mit Bleihydroxyd gesättigt ist, fällt die Klemmenspannung anfangs auf 0,9 Volt. Die Verhältnisse sind genau wie vorher, nur ist bei weitem grössere Neigung zur Schwammbildung vorhanden.

Die PbO_2-Bildung tritt hier ebenfalls viel stärker auf. Die hohen Spannungen an den Bädern sind hauptsächlich auf Rechnung von Vorgängen an der Anode zu setzen. Da PbO_2 abgeschieden wird, haben wir es mit der Kombination Pb-Lösung — PbO_2 zu thun, die bei Annahme von normalem Hydroxyl-Ionengehalt etwa 1,15 Volt als Potentialdifferenz zeigen muss. Bei Verwendung von konzentrierter Kalilauge ist der Wert gefallen, bei verdünnter annähernd dem angegebenen gleich.

Versuch 3. Frisch gefälltes Bleihydroxyd wurde mit schwachem Ammoniaküberschuss längere Zeit geschüttelt und eine konzentrierte Lösung von Ammoniumacetat hinzugegeben. Die Spannung ist etwa 0,5 Volt. Es scheidet sich ebenfalls festes, gleichförmiges Blei ab, das im Aussehen dem aus alkalischen Lösungen niedergeschlagenen gleich ist.

Zusammenfassung.

Es ist möglich, durch Elektrolyse aus Salzlösungen Blei in Form von festen Platten abzuscheiden.



Die Zinkschwamm- und Bleischwammbildung in schwach saurer und neutraler Lösung beruht auf derselben Grundursache. (Bildung basischer Salze.)

Zusätze, die diese basischen Salze zu lösen oder sie zu reduzieren vermögen, verhindern die Schwammbildung.

In alkalischer Lösung tritt Schwammbildung ein, wenn neben den in äusserst geringer Anzahl vorhandenen Bleikationen Wasserstoff mit abgeschieden wird, der entweder primär oder sekundär sich entwickeln kann. (Sekundäre Schwammbildung.)

Ein Zusatz von Hydroxyl-Ionen bedingt eine Verminderung der Bleikationen. Es gelingt ebenfalls, aus alkalischen Lösungen Blei in fester Form abzuscheiden.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden zum Teil im elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt, zum Teil im physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

SPRECHSAAL.

Kupfer aus Kupferverbindungen.

Seite 232, Heft 18 dieses Jahrganges der Zeitschrift für Elektrochemie wird über ein angeblich von der Firma Siemens & Halske, A.-G. in Berlin, herrührendes Verfahren zur Reduktion von Kupfer aus Kupferverbindungen berichtet. Der Zweck dieser Zeilen ist, darauf hinzuweisen, dass ein derartiges Verfahren der Reduktion mittels Calciumcarbids bereits vor 2½ Jahren seitens des Herrn Dr. Hans Goldschmidt in dessen Vortrage in der Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Leipzig am 14. April 1898 erwähnt ist. In Band IV, S. 494 — 498 dieser Zeitschrift ist sowohl in dem Schlussabsatze des Referates, wie auch auf S. 498 in der ersten und zweiten Spalte das Calciumcarbid als Reduktionsmittel wiederholt erwähnt.

Wir verweisen weiter auf das bereits als Druckschrift seit dem 20. November 1900 vorliegende deutsche Patent Nr. 113037, welches Eigentum der unterzeichneten Firma ist, und welches die Anwendung des Calciumcarbides als Reduktionsmittel, analog dem alumino-thermischen Verfahren, unter Schutz stellt. Dieses Patent hat als Anmeldung vom 10. Januar 1898 bis zum 10. März gleichen Jahres öffentlich ausgelegen, und wir zweifeln nicht, dass auch die Firma Siemens & Halske von dieser Auslage Kenntnis gehabt hat. Das Patent datiert vom 9. Februar 1897.

Es ergiebt sich aus diesen einfachen Daten, dass die Reduktion von Kupferverbindungen mittels Calciumcarbids als eine Erfindung der Firma Siemens & Halske keinesfalls zu betrachten ist, sondern rechtlich wie wissenschaftlich in den Kreis der Erfindungen der Chemischen Thermo-Industrie gehört.

(gez.) Chemische Thermo-Industrie G. m. b. H.
Essen-Ruhr.

Rührer mit gasdichtem Verschluss.

In Heft 23 dieser Zeitschrift teilt Herr Dr. Neumann mit, dass ähnliche Rührer, wie die von mir in Heft 10 beschriebenen, im elektrochemischen Laboratorium der Darmstädter Hochschule seit wenigstens drei Jahren mit Erfolg benutzt werden, dass ihre Konstruktion jedoch wegen ihrer Einfachheit nicht publiziert worden sei. Ich betrachte die Einfachheit einer Konstruktion als einen zur Mitteilung an Fachgenossen besonders geeigneten Vorzug, wenn es sich nicht um die Selbstverständlichkeit einer Apparatur handelt. Dass diese bei den gasdichten Rührern nicht vorlag, dass ich mich in meiner Annahme, „manchem Fachgenossen durch die Veröffentlichung einen Dienst zu erweisen“, nicht geirrt habe, schliesse ich aus der mehrfachen Verwendung, welche die Rührer ausserhalb unseres Institutes bereits gefunden haben.

Die von Herrn Dr. Neumann mitgeteilte Konstruktion hat für manche Zwecke, wie z. B. für meine Versuche, den Nachteil, dass bei den üblichen Formen der Rührer eine Uebertragung derselben von einem Pfropfen in einen andern nur mit Zerschneidung des Pfropfens oder des Rührers selbst möglich ist. Eine Verunreinigung des Elektrolyten mit der Sperrflüssigkeit ist auch bei der von mir angegebenen Konstruktion ausgeschlossen.

Bezüglich der Elektrodenrührer kann ich meine guten Erfahrungen weiter bestätigen. Schwere Metallelektroden und Drahtnetze befestige ich mittels eines in das innere Glasrohr eingeschmolzenen längeren Drahtes aus dem Elektrodenmetall, eine Anordnung, welche ich in der Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. **34**, S. 647, erwähnt habe. Eine weitere Vereinfachung ist schliesslich die Füllung des ganzen inneren Glasrohres mit Quecksilber, so dass nur unten das Einschmelzen eines Drahtes erforderlich ist.

Bonn, 20. Dezember 1900. Walther Löb.



REPERTORIUM.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Ein **Apparat zum Eindampfen von Lösungen und Gewinnung fester Stoffe** daraus, auf welchen Mather ein deutsches Patent erhalten hat (Nr. 114835 vom 1. Juli 1899), ist unter anderem für Abscheidung des Kochsalzes aus den durch Elektrolyse gewonnenen Laugen bestimmt.

Fig. 143 ist eine teilweise im Schnitt dargestellte Seitenansicht eines Apparates zur Ausführung der Erfindung nach Linie *A-B* von Fig. 144. Fig. 144 ist eine zum Teil im Schnitt gezeichnete Ansicht von einem der Verdampfungscylinder nach Linie *C-D* von Fig. 143. Fig. 145 ist eine Schnittdarstellung des Abstreif- oder Kühlcylinders mit der bevorzugten Anordnung des Wasserein- und Auslasses.

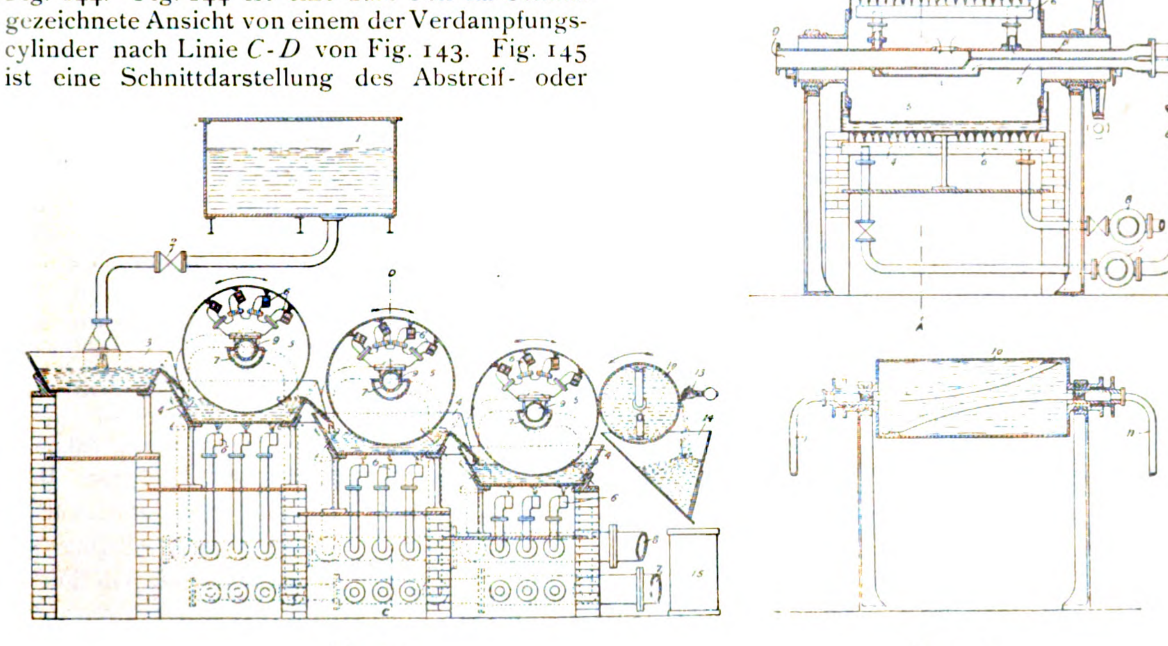


Fig. 143.

Fig. 144.

Fig. 145.

Die schwache oder verhältnismässig schwache kaustische Lösung wird aus dem Behälter *1* durch das Ventil *2* in geregelter Menge einem Troge *3* zugeführt, der mit einem Ueberlauf versehen ist, durch welchen die Lösung in ruhigem Strom nach dem ersten Verdampfungstroge *4* fliesst, in welchem ein hohler Cylinder *5* ständig umläuft. Der Trog *4* wird geheizt, um die Flüssigkeit auf einer beträchtlichen Temperatur zu erhalten, und auch der hohle Cylinder wird von innen mit Hydroxygengas oder durch irgend eine andere geeignete Wärmequelle erhitzt, so dass seine äussere Fläche eine erheblich höhere Temperatur als die Flüssigkeit in dem Troge hat.

Die auf der Abbildung dargestellte Vorrichtung zum Erhitzen besteht aus atmosphärischen Brennern *6*, die durch Rohre *7* und *8* mit Luft und Gas gespeist werden, wobei die Zuführung der Gase zu dem Innern der Cylinder *5* durch einen Zapfen erfolgt, wie dies aus Fig. 144 besonders deutlich zu entnehmen ist, während die Abgase mittels eines Rohres *9* durch den anderen Zapfen abgeführt werden. Es kann natürlich auch jede andere geeignete Erhitzungsvorrichtung Verwendung finden.

Da die Oberfläche, bezw. der Mantel des Cylinders *5* zum Teil in die kaustische Flüssigkeit eintaucht, so bedeckt sie sich mit einer Schicht des Alkalis. Die Wirkung davon ist, dass das in dieser Alkalischicht des Cylinders enthaltene Wasser sehr schnell bei der Drehung des Cylinders verdampft und infolgedessen die ganze in dem Troge *4* enthaltene Flüssigkeit allmählich mehr und mehr konzentriert wird. Der Vorgang kann sich in der Weise wiederholen, dass ein Ueberlauf die konzentriertere Flüssigkeit aus dem ersten Troge *4* nach einem zweiten Troge *4* führt, der in ähnlicher Weise erhitzt wird und einen ähnlichen, umlaufenden Cylinder *5* hat, und so fort nach einer beliebigen Anzahl von Trögen mit umlaufenden Cylindern, je nachdem dies der geforderte Konzentrationsgrad oder die Behandlung einer bestimmten Lösung zweckmässig erscheinen lässt.

Wo festes Aetznatron erzeugt werden soll, wird die Verdampfung fortgesetzt, bis der Ueber-

zug oder die Schicht auf der Oberfläche des ersten oder eines anderen Cylinders *5* einer Reihe aus wasserfreiem, flüssigem Aetznatron besteht, das von der Oberfläche dieses Cylinders abgestreift wird, während er sich dreht, und zwar durch einen Abstreifcylinder *10*, welcher in entgegengesetzter Richtung umläuft, so dass beide an der Berührungsstelle dieselbe Umfangsgeschwindigkeit erzeugen.

Bei Behandlung von Aetznatron ist es nicht zweckmässig, unbedingte Berührung zwischen den Cylindern herzustellen, sondern es empfiehlt sich, die Einstellung des Abstreifcylinders *10* bis in die unmittelbare Nähe der Oberfläche des letzten heissen Cylinders *5* einzurichten. Der Abstreifcylinder *10* ist ebenfalls hohl und wird kühl gehalten, indem man z. B. unausgesetzt einen Strahl kalten Wassers durch den Cylinder treten lässt. Nach Fig. 145 erhält der Cylinder *10* ein Einlassrohr *11*, welches durch einen Zapfen tritt und das Wasser nahe dem Boden des Cylinders austreten lässt, während das Auslassrohr *12* durch den anderen Zapfen führt und nahe der Decke des Cylinders mündet. Der kalte, bezw. gekühlte Cylinder *10*, welcher mit dem letzten heissen Cylinder fast in Berührung steht, berührt die Schicht auf der Oberfläche des letzten Cylinders und sammelt diese Schicht, welche unmittelbar auf die Oberfläche des kalten Cylinders übergeht, um sofort zu erhärten; die harte Masse bedeckt den kalten Cylinder *10* mit einer feinen Schicht wasserfreien Aetznatrons, das von dem Cylinder durch einen Abstreicher *13* ständig entfernt wird. Die Schicht reinen, weissen Aetznatrons wird auf diese Weise in die Form von Pulver oder feinen Schalen, bezw. Schuppen gebracht, die in einen Aufnahmetrichter *14* fallen, aus dem sie in Verpackungstrommeln *15* für die Verfrachtung übergeführt werden können.

Eine wesentliche Bedingung für den Erfolg der Vorgänge ist, dass alle Metallteile des Apparates, welche mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, aus einem Material bestehen, bezw. mit einem solchen Material bekleidet sind, welches durch die Berührung mit der zu behandelnden Flüssigkeit nicht leidet, letztere selbst nicht angreift, und das anderseits der anzuwendenden Hitze Widerstand leistet.

Als Vorteil der vorbeschriebenen Einrichtung ist unter anderem anzuführen, dass, da die Schicht von dem heissen Cylinder durch den kalten Cylinder abgenommen wird, das Abstreichen der heissen Cylinder durch einen Abstreicher etc. vermieden wird; es kann infolgedessen die Oberfläche dieses heissen Cylinders erforderlichenfalls aus einem teuren Material, bezw. Metall gewählt werden, da keine Abnutzung wie sonst bei Verwendung von Abstreichern eintreten kann.

Wenn die Verdampfung und Konzentration beschleunigt werden soll, so können der, bezw. die Cylinder und Pfannen in eine Vakuumkammer eingeschlossen werden. B.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 10. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 723. Krekeler, Dr. Karl, Betriebs-Chef der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Marienstr. 100; durch F. Quincke.

„ 724. Ganz, Theodor, Freiburg i. B., Maximilianstrasse 15; durch Wolf Müller.

„ 725. Damman, Dr. Curt, Freiburg i. B., Bernhardstr. 4; durch Wolf Müller.

„ 726. Koch, Dr. A., Frankfurt a. M., Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt; durch Joh. Pfleger.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 779. Meyer, Prof. G., Freiburg i. B., Dreisamstr. 3.

„ 780. Roeppen, Charles W., Metallurg, Germantown, Pa., 125 W. School Lane.

Adressenänderungen.

Nr. 596. Erggelet, jetzt: Wien IV, Gusshausstr. 15.

„ 553. Peters, jetzt: Dresden, Elisenstr. 72.

„ 166. v. Miller, jetzt: Ferdinand Miller-Platz 3.

Ausgetreten.

Nr. 425. Curtius.

„ 100. Pick (ab 30. 6. 1901).

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 27. | 3. Januar 1901. | VII. Jahrgang.

ZUM REDAKTIONSWECHSEL.



Das erste Heft der vorliegenden Zeitschrift erschien am 15. April 1894; bereits das zweite Heft, das einen Monat später herausgegeben wurde, brachte die Mitteilung, dass die inzwischen begründete Deutsche Elektrochemische Gesellschaft die Zeitschrift zu ihrem Vereinsorgan gewählt habe. Der erste Jahrgang beschäftigte sich übrigens nicht nur mit Elektrochemie, sondern auch mit Elektrotechnik, für welchen Teil Herr Arthur Wilke, der thätige Mitbegründer der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, die Redaktion führte, während die folgenden Jahrgänge ausschliesslich der Elektrochemie gewidmet blieben. Auf diesem Gebiete führte bis heute Herr Wilhelm Borchers die Redaktion; wenn es auch dem Unterzeichneten vergönnt war, während der letzten Jahre von Göttingen aus als gelegentlicher wissenschaftlicher Beirat zu fungieren, so war der Sitz der Redaktion doch lediglich in Aachen, wie es ja auch in der Natur der Sache liegt, dass eine wöchentlich erscheinende Zeitschrift nur von einer Stelle aus redigiert werden kann.

Bei der Begründung der Zeitschrift schien es gewiss vielen ein gewagtes Unternehmen, ein lediglich auf die Pflege der wissenschaftlichen und technischen Elektrochemie hinzielendes Journal ins Leben zu rufen. Wissenschaftliche Laboratorien, die anders als sozusagen nur im Nebenamt oder in ihren Mussestunden elektrochemische Studien trieben, gab es damals noch kaum, und die Abneigung technischer Kreise, ihre Versuchsergebnisse und praktischen Erfahrungen der Oeffentlichkeit zu übergeben, ist wohl bekannt und hat ja auch ihre Gründe. Wenn man aber die nunmehr abgeschlossenen stattlichen sieben Bände der Zeitschrift durchblättert, so wird man dem damaligen Wagnis den Erfolg nicht absprechen können; der sachkundigen und rührigen Redaktion des Herrn Borchers ist es geglückt, die Zeitschrift zu einem getreuen Abbild des wissenschaftlichen Strebens und des technischen Schaffens auf elektrochemischem Gebiete auszugestalten, das sich in der Zeitschrift in zahlreichen Originalartikeln, sachkundigen Berichten und eingehenden Referaten behandelt findet. Eine Anzahl wissenschaftlicher Laboratorien teilt die Früchte ihrer Arbeit regelmässig der Zeitschrift mit, und auch mehrere technische Betriebe setzen die Zeitschrift in den Stand, direkt und aus erster Quelle die Resultate der Versuchslaboratorien dem Leserkreise zu übermitteln, anstatt sie aus Patentschriften enträtseln zu müssen, deren Mitteilungen offenbar häufig den gleichen Zweck verfolgen, wie ihn Talleyrand der Sprache der Diplomaten zuschrieb, nämlich die Gedanken zu verbergen. Der Leser der Zeitschrift wird aber auch erkennen, dass Herr Borchers sich nicht auf eine kritiklose Wiedergabe technischer Berichte beschränkt hat, sondern dass er sich nie vor der oft undankbaren Aufgabe gescheut hat, sein eigenes Urteil, wenn es ihm notwendig erschien, klar und nachdrücklich zum Ausdruck zu bringen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit den Hinweis nicht unterlassen, dass Herr Borchers überhaupt der Erste war, der die technische Elektrochemie kritisch zu verarbeiten gesucht hat; ich entsinne mich noch genau der Zeit, als ich vor sieben Jahren zum ersten Male die Elektrochemie in der Vorlesung behandelte und nach vielem Suchen endlich in der 1892 erschienenen ersten Auflage der Borchersschen Elektrometallurgie ein Werk fand, das ich mit Vertrauen benutzen konnte. Und auch heute wird niemand verkennen, wie hoch das genannte Werk über manche andere kritiklose Zusammenstellungen zu setzen ist.

Im Auftrage des Vorstandes der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft möchte ich hiermit Herrn Borchers den Dank für seine bisherige Redaktionsthätigkeit aussprechen; und auch ohne dazu ermächtigt zu sein, darf ich es wohl auch im Namen des bisherigen Leserkreises der Zeitschrift thun. Speziell von mir aus aber möchte ich noch hinzufügen, dass mir das kollegiale Zusammenarbeiten mit Herrn Borchers und sein stets bereites Entgegenkommen in angenehmster Erinnerung bleiben wird.

Die Zeitschrift wird von jetzt an von anderer Seite geleitet werden; ein Wechsel erwies

sich als die Konsequenz des leicht begreiflichen Wunsches der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, ihr bisher unabhängig und selbstständig verwaltetes Vereinsorgan in eigene Regie zu nehmen. Aber die Verdienste, die Herr Borchers sich um die elektrochemische Litteratur erworben hat, werden von dem Redaktionswechsel unberührt bleiben. W. Nernst.

ÜBER ELEKTRISCHE BLEICHAPPARATE.

Von Ober-Ingenieur *Victor Engelhardt*, Wien.



Herr Dr. Felix Oettel veröffentlichte in Nr. 21 dieser Zeitschrift einen Artikel über „Die elektrischen Bleichapparate System Haas & Oettel", in dem der Verfasser die Behauptung aufstellt, dass „der Apparat von Haas & Oettel, ganz abgesehen von den geringen Anlagekosten, sowohl in Bezug auf Stromausbeute als auch besonders in Bezug auf die Kraftausbeute günstiger arbeite, als die Apparate nach Dr. Karl Kellner, der höhere Salzaufwand aber, wie man leicht wahrnehmen könne, durch den geringen Kraftaufwand mehr als ausgeglichen werde".

Gegen diese Behauptung Stellung zu nehmen und deren Unrichtigkeit zu beweisen, ist der Zweck der vorliegenden Ausführungen.

In dem ersten Teile des erwähnten Aufsatzes beschreibt Herr Dr. Oettel die ursprüngliche Ausführungsform seines Apparates. Derselbe bestand aus einem kippbaren Kasten mit bipolar geschalteten Mittelelektroden aus Kohle. Charakterisiert gegenüber den neuen Apparaten System Haas & Oettel und den Apparaten nach Dr. Kellner war diese Ausführungsform dadurch, dass die Salzlösung dünner angewendet wurde (6° Bé.), den Apparat nur einmal in senkrechten Serpentinen passierte und als fertige Bleichlauge denselben verliess, ferner dass keine Kühlung im Apparate vorgesehen war. Wohl auf diese Ausführungsform bezieht sich die Angabe des Herrn Dr. Oettel, dass über 100 Apparate im Betriebe seien. Wie er aber selbst zugiebt, entsprach diese Form nicht zur Genüge den gehegten Wünschen und war dieselbe auch nicht den Kellnerschen Apparaten gegenüber konkurrenzfähig. Diese Ansicht wird auch durch Resultate aus der Praxis bestätigt. Ich hatte Gelegenheit, in einer der grössten Bleichereien Deutschlands, welche sowohl einen Apparat nach Haas & Oettel der obigen Ausführung als auch einen solchen nach Dr. Kellner angeschafft hatte, vergleichende Versuche vornehmen zu lassen. Der Apparat nach Haas & Oettel hatte 22 Zellen, sollte bei 110 Volt 40 Amp. in zehn Stunden Arbeit und bei Anwendung von sechsprozentiger Salzlösung 3 cbm einer Bleichflüssigkeit von 0,25 % *Cl* liefern. Der Apparat hätte also 59,8 elektrische Pferdekraftstunden und 180 kg Salz verbrauchen sollen, um 3 cbm Bleichlauge mit 0,25 %, also 7,5 kg Chlor zu liefern; 1 kg aktives Chlor sollte daher rund acht elektrische Pferdekraftstunden und 24 kg Salz erfordern. Die entsprechenden Versuche ergaben:

Tabelle A.

Nr.	°Bé.	kg *NaCl* in 100 Liter	Liter Lösung	% *Cl*	g *Cl*	Stromausbeute %	Pro 1 kg Chlor: kg Salz	Pro 1 kg Chlor: PS-Stund. à 736 W.	Amp.-Stunden	Volt
1	6,3	6,77	275	0,270	742	39,9	25,0	13,0	63,86	111
2	6,0	6,50	275	0,3793	1045	22,0	17,1	23,8	162,67	113

Man ersieht daraus, dass die Angaben bei Versuch 1, bezüglich Salzverbrauchs, eingehalten, bezüglich Kraftverbrauchs um über 50 % überschritten wurden. Ein Versuch (2), den Chlorgehalt der Lösung höher zu bringen, ermässigte natürlich den Salzverbrauch, erhöhte aber schon bei rund 0,38 % aktivem Chlor in der Bleichlauge den Kraftverbrauch des Versuches 1 um 83 %.

Nimmt man in der Tabelle, welche Herr Dr. Oettel für die Kellnerschen Apparate anführte und welche ich hier nachstehend nochmals wiedergebe:

Tabelle B (cfr. Oettels Tabelle III).
Bleichapparat von Kellner, 2835 Liter Kochsalzlösung von 10 %.

Zeit St.	Zeit M.	°C.	Volt	A.-St.	PS-St. à 736 W.	Aktives Chlor: g pro Liter	Aktives Chlor: kg erzeugt	Aktives Chlor: kg berechnet	% Stromausbeute	PS-St. pro 1 kg *Cl*
6	37	16	113	—	—	—	—	—	—	—
8	00	22	111	405,8	61,7	3,09	8,75	10,73	87,5	**7,06**
9	00	23	113	696,5	106	5,02	14,24	18,42	77,3	**7,44**
10	15	23	112,8	1069	163	6,85	19,42	28,28	68,6	**8,40**
11	32	23	113	1364	208,6	7,99	22,65	36,08	62,7	**9,20**
12	30	23	112	1641	251	9,30	26,36	43,41	60,7	**9,53**
1	30	23	112	1923	293,8	10,44	29,60	50,89	58,2	**9,95**
2	32	23	111,5	2213	337,6	11,36	32,20	58,54	55,0	**10,47**
3	30	23 2	112	2479	377,9	12,07	34,22	65,58	52,1	**11,00**
4	30	23,6	111,5	2753	419,4	12,78	36,23	72,84	49,7	**11,56**
5	30	23,2	111,5	3026	460	12,96	36,74	80,06	45,9	**12,53**

diejenige Reihe heraus, welche der in der Praxis gewöhnlich eingehaltenen Arbeitsweise entspricht, also eine Konzentration der Endlauge mit 1 % aktivem Chlor bei zehnprozentigen Salzlösungen, so resultieren pro 1 kg aktives Chlor 9,95 elektrische Pferdekraftstunden und 10 kg Salz. Es ist daher im Vergleich zu den älteren Apparaten von Haas & Oettel und bei einer von diesen produzierten Bleichflüssigkeit mit 0,27 % bei den Kellnerschen Apparaten der Salzverbrauch um 60 %, der Kraftverbrauch um 23 % niedriger. Vergleicht man den Versuch, wo im Haas & Oettelschen Apparat eine Bleichflüssigkeit mit rund 0,38 % aktivem Chlor erzeugt wurde, so ist bei Kellner der Salzverbrauch um rund 42 %, der Kraftverbrauch um 58 % geringer. Der Haas & Oettelsche Apparat älterer Konstruktion war also ohne jeden Zweifel dem Kellnerschen Apparat in Bezug auf Kraft und Salzkonsum nicht ebenbürtig. Dass dies von dem Erfinder und den Erzeugern dieser Apparate ganz richtig beurteilt wurde, geht auch am deutlichsten aus den Aenderungen hervor, die an den Apparaten vorgenommen wurden. Dabei ist hervorzuheben, dass alle diese Aenderungen Anordnungen betreffen, die beim Kellnerschen Apparat schon seit Jahren in Anwendung stehen. Kellner lässt die Lauge wiederholt durch die Apparate laufen unter Einschaltung einer Kühlung bei jeder Passage, Kellner lässt die Lauge senkrecht durch die Apparate von unten nach oben steigen und oben ablaufen, er verwendet zum Zweck besserer Salzausnutzung von je her konzentriertere Lösungen. Allen diesen Erfahrungen folgt Herr Dr. Oettel nach und wendet sie auch an. Die Apparate unterscheiden sich jetzt lediglich dadurch, dass Herr Dr. Oettel die Lauge durch den Auftrieb des nascierenden Wasserstoffes cirkulieren lässt, Dr. Kellner hingegen mittels einer Centrifugalpumpe, und dass Dr. Oettel Kohle, Dr. Kellner hingegen Platiniridium als Elektrodenmaterial anwendet.

Herr Dr. Oettel erwähnt in dem citierten Artikel, dass er schon 1894 gezeigt hätte, dass die günstigsten Bedingungen für die Hypochloritbildung hohe Stromdichte und niedere Temperatur seien, und jetzt noch hinzufügen möchte, dass auch genügende Salzkonzentration hierfür erforderlich sei. Dieser letztere Umstand ist jedoch gewiss keine spezielle Eigentümlichkeit der Haas & Oettelschen Elektrolyseure und kann man natürlich auch im Kellnerschen Apparate beliebige Salzkonzentrationen anwenden. Dass höhere Konzentration der Salzlösung den Nutzeffekt der Apparate bedeutend erhöht, teilte ich auch bereits im Jahre 1898 in einem, in der „Oesterreich. Chemiker-Zeitung" 1898, Nr. 1, erschienenen Artikel über „Die technische Darstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse" mit, und lasse ich nachstehend die betreffende Stelle aus dieser Veröffentlichung folgen:

„Bei der Elektrolyse von Chloriden ohne Diaphragma, bei welcher die Bildung unterchlorigsaurer Salze erfolgt, treten auch Nebenprozesse auf, welche hauptsächlich in der Oxydation von Hypochlorit zu Chlorat an der Anode und in der Reduktion zu Chlorid an der Kathode bestehen. — Damit ein Verfahren gut arbeite, müssen diese Nebenreaktionen möglichst in den Hintergrund gedrängt werden. Es ist hierfür einerseits die Wahl des Apparates, anderseits die Wahl der Arbeitsbedingungen maassgebend. Da letztere wieder von den relativen Preisen für Kraft und Salz abhängen, so kann man eigentlich sagen, dass für jeden speziellen Fall erst die Rechnung ergeben kann, welche Bedingungen die günstigsten in Bezug auf die Betriebskosten sind. Um diese zu erörtern, will ich nachstehend die Abhängigkeit von den einzelnen Faktoren kurz zusammenfassen.

1. Eine erhöhte Konzentration der Salzlösung vermindert infolge der besseren Leitungsfähigkeit das Anlagekapital, erhöht den aus der angewandten Stromstärke sich ergebenden elektrolytischen Nutzeffekt und erniedrigt den Kraftverbrauch. Dafür wird der Salzverbrauch höher.

2. Eine Erhöhung der Zersetzungsspannung, und mithin auch der Stromdichte, vermindert ebenfalls das Anlagekapital, erhöht den elektrolytischen Nutzeffekt, erhöht den Kraftverbrauch und vermindert den Salzverbrauch.

3. Schnellere Cirkulation der Lösung in den Apparaten vermindert den Kraftverbrauch für die Elektrolyse und, infolge besseren Nutzeffektes, auch den Salzverbrauch, dafür wird für leistungsfähigere Pumpen das Anlagekapital etwas höher, und wird etwas Kraft für öfteres Zurückpumpen der Lösung verbraucht.

4. Höhere Temperatur vermindert das Anlagekapital, vermindert aber auch durch leichtere Chloratbildung den elektrolytischen Nutzeffekt.

Alle diese Punkte müssen unter Hinzuziehung der Preise für Kraft und Salz berücksichtigt werden, um in einem speziellen Falle die günstigsten Bedingungen zu ermitteln."

Das in Punkt 1 Gesagte deckt sich also vollständig mit den Erfahrungen, welche Herr Dr. Oettel in jüngster Zeit gemacht hat und welche er in dem mehrfach erwähnten Aufsatze veröffentlicht.

Da aus dem Gesagten hervorgeht, dass Herrn Dr. Oettel die günstige Wirkung erhöhter Salzkonzentration auf den Nutzeffekt bekannt war, ist es umsomehr zu verwundern, wie Herr Dr. Oettel dazu kommt, die angeblich bessere Strom- und Kraftausbeute für die Haas & Oettelschen Apparate auf Grund zweier Versuche in Anspruch nehmen zu wollen, die unter ganz verschiedenen Bedingungen in Bezug auf die Salzkonzentration durchgeführt wurden. Für die Kellnerschen Apparate benutzt er die bereits vorstehend angeführte Tabelle A, laut welcher mit zehnprozentiger Salzlösung gearbeitet wurde. Der Irrtum des Herrn Dr. Oettel, dass diese Tabelle nur einen Apparat betrifft, ist hier nebensächlich. Thatsächlich waren es zwei parallel geschaltete Apparate à 20 Kammern, welche normal bei 110 Volt und genannter Salzkonzentration, je 120, also zusammen 240 Amp. hätten liefern sollen. Durch die etwas höhere Spannung von 112 Volt leisteten beide Apparate zusammen 275 statt 240 Amp.

Tabelle C (cfr. Oettels Tabelle I).

Konstanten des Apparates: 28 Kammern, 60 Amp., 115 Volt, Lauge: 840 Liter Kochsalzlösung von 15° Bé.

Stunden	°C.	Amp.	Volt	PS-St.	Bleich. Chlor g pro Liter	Bleich. Chlor Gesamtmenge kg	Stromausbeute %	PS-St. pro 1 kg Cl
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	4,48
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	5,07
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	5,90
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	6,26
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	6,60
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	6,64
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	7,25
8	23	61	117	78,1	12,30	10,32	56,7	7,56
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	7,82
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	8,11

Für seine eigenen Apparate giebt hingegen Herr Dr. Oettel die vorstehende Tabelle C an. Die Tabelle B, betreffend die Nutzeffekte zweier parallel geschalteter Apparate, wurde von Herrn Dr. O. Prelinger bei der diesjährigen Jahresversammlung des „Vereins deutscher Papierfabrikanten" in Köln verteilt, gerade zu dem Zwecke, um den Einfluss verschiedener Salzkonzentrationen auf den Nutzeffekt zu beweisen. Dass der Verein deutscher Papierfabrikanten die Firma Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, in Wien, direkt ersucht hatte, einen ihrer Herren zur Abhaltung eines Vortrages über elektrolytische Bleiche zu entsenden, sei nur nebenbei bemerkt, um der Behauptung Dr. Oettels, dass die Tabelle nur zu Reklamezwecken dienen sollte, entgegenzutreten.

Das bei dieser Gelegenheit an die Versammlung verteilte Blatt enthält aber noch eine zweite Tabelle, welche ich hier nachstehend folgen lasse, da Herr Dr. Oettel die Wiedergabe derselben aus leicht begreiflichen Gründen unterliess.

Tabelle D.

Bleichapparat von Dr. Kellner, 2710 Liter Kochsalzlösung von 6,3%.

Zeit St.	Zeit M.	°C.	Volt	A.-St.	PS-St à 736 W.	Aktives Chlor g pro Liter	Aktives Chlor kg erzeugt	Aktives Chlor kg berechnet	% Stromausbeute	PS-St. pro 1 kg Cl
7	15	14,5	120	—	—	—	—	—	—	—
8	15	19,4	125	242	—	1,84	4,98	6,40	77,8	—
9	15	21,0	124	497	—	3,34	9,05	13,15	68,8	—
10	15	23,0	123	757	126	4,81	13,04	20,03	65,0	—
11	50	24,3	124	1170	—	7,06	19,13	30,96	61,8	—
12	45	24,2	121	1363	—	7,53	20,40	36,06	56,6	—
1	27	24,2	121	1552	258	8,06	21,84	41,06	53,1	—
2	00	24,1	121	1690	—	8,59	23,27	44,71	52,0	—
3	00	24,1	121	1937	322	9,12	24,70	51,25	48,2	—
4	30	24,5	122	2305	382	10,01	27,13	60,99	44,5	14,08

Vergleicht man die Tabellen B und D, so wird der Zweck derselben erst klar. Derselbe bestand, wie bereits erwähnt, darin, die Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Salzkonzentration zu zeigen.

Aus diesen Tabellen geht, wenn man den gewöhnlich in der Praxis hergestellten Chlorgehalt von 10 g pro Liter als Basis annimmt, Nachstehendes hervor:

Tabelle E.

Salzgehalt %	Aktives Chlor g pro Liter	Stromausbeute %	PS-Stunden pro kg Cl
6,3	10,01	44,50	14,08
10,0	10,44	58,16	9,95



Eine Konzentrationszunahme von **3,7** % hat also die Stromausbeute um **13,66** % gehoben und den Kraftverbrauch pro Kilogramm aktives Chlor um **4,13** Pferdekraftstunden ermässigt.

Nachdem Herrn Dr. Oettel diese beiden Tabellen bekannt waren, begreife ich nicht, wie er, selbst vom Standpunkt des Konkurrenten, dazu kommt, die Leistungen zweier Apparate auf Grund von Versuchen zu vergleichen, von denen der für den eigenen Apparat mit einer Salzlösung von 15° Bé. ($D = 1{,}116$), also mit 18,65 kg Salz pro 100 Liter arbeitete[1]), während sich die Kellnersche Tabelle auf 10 kg Salz pro 100 Liter bezieht.

Der Oettelsche Apparat arbeitete also bezüglich der Salzkonzentration unter bedeutend günstigeren Bedingungen.

Greift man aus der Tabelle C wieder die Konzentration der Bleichflüssigkeit mit 10 g pro Liter heraus, so giebt Herr Dr. Oettel bei Anwendung einer 18,65prozentigen Salzlösung eine Stromausbeute von 61,9 % und einen Kraftverbrauch von 6,64 Pferdekraftstunden an.

In Tabelle E hat eine Steigerung des Salzgehaltes um 3,7 % eine um 13,66 % höhere Stromausbeute und eine Ersparnis von 4,13 Pferdekraftstunden ergeben. Glaubt Herr Dr. Oettel nicht, dass bei einer weiteren Steigerung des Salzgehaltes um **8,65** % die auf seine Zahlen fehlenden 3,74 % Stromausbeute und 3,31 Pferdekraftstunden Kraftverminderung im Kellnerschen Apparat zu erzielen sind? Die diesbezügliche Versicherung kann ich ihm mit grösster Gewissensruhe geben. Hier sei jedoch bemerkt, dass wir mit solcher Salzkonzentration nie in der Praxis gearbeitet haben, weil der Betrieb dadurch in den meisten Fällen ein vollständig unökonomischer wird.

Nachdem ich im vorstehenden den Nachweis erbracht habe, dass Herr Dr. Oettel auf Grund nicht vergleichbarer Versuchsresultate zu dem falschen Schlusse gekommen ist, dass die Apparate nach Haas & Oettel den Kellnerschen Apparaten sowohl in Bezug auf Stromausbeute als auch auf Kraftausbeute überlegen seien, will ich in diesem Teil meiner Erwiderung noch kurz bemerken, dass aus den Dr. Oettelschen Mitteilungen direkt schon geschlossen werden kann, warum die Kellnerschen Apparate den Haas & Oettelschen und überhaupt sämtlichen Elektrolyseuren für Bleichflüssigkeit, welche mit Plattenelektroden arbeiten, überlegen sein müssen.

Herr Dr. Oettel giebt selbst an, dass er schon 1894 veröffentlicht habe, dass zu den günstigsten Bedingungen für die Hypochloritbildung hohe Stromdichte gehöre. Anderseits giebt er selbst zu, dass er eine Erhöhung der Stromdichte über 1000 Amp. pro Quadratmeter mit Rücksicht auf das Elektrodenmaterial nicht anwenden konnte.

Wie hoch ist nun die Stromdichte im Kellnerschen Apparat? Eine Mittelplatte eines normalen Apparates für 120 Amp., 110 Volt ist mit 150 m Platiniridiumdraht von 0,1 mm Durchmesser bespannt. Es entfallen also auf jede Seite 75 m. Nimmt man an, dass bloss die Hälfte des Drahtes wirksam ist, welche der entgegengesetztpoligen Elektrode zugekehrt ist, so ergiebt dies eine wirksame Oberfläche von 0,01177 qm auf 120 Amp. oder

rund 10200 Amp. pro Quadratmeter.

Selbst wenn man $^2/_3$ der Drahtoberfläche als wirksam annimmt, so resultiert noch immer eine Oberfläche von 0,0157 qm auf 120 Amp. oder rund 7600 Amp. pro Quadratmeter.

Derartige Stromdichten kann Herr Dr. Oettel in praktischer Weise bei Plattenelektroden nicht erreichen. Es nützt daher nichts, wenn er den Liebhabern des Platins die Versicherung giebt, dass sich auch in seinen Apparat Platinelektroden einbauen lassen. Mit äusserst dünner Folie gelangt er zu den Uebelständen, die den Knöfler-Gebauerschen Apparat zu Falle brachten; wendet er platin-plattierte Metallelektroden an, so muss der Platinüberzug so dick gewählt werden, dass ein Angreifen des Unterlagsmetalles durch eventuelle Poren des Platins an der Anodenseite ausgeschlossen ist. Wie dick er dann das Platin nehmen muss, wird ihm die Firma Heraeus in Hanau am besten sagen können. Der Preis eines solchen Apparates ist dann einfach unerschwinglich. Die Kellnerschen Anordnungen der Netz- und Drahtelektroden darf er aber nicht anwenden, da sie gesetzlich geschützt sind.

Nach dieser kurzen Abschweifung will ich zur Widerlegung eines zweiten, die praktische

---

1) Vergl. Muspratt 1898, Bd. 6, S. 562.



Seite betreffenden Teiles der Dr. Oettelschen Behauptungen schreiten.

Ich will mich hierbei, um jeglichem Vorwurfe der Bevorzugung der Kellnerschen Apparate bei dem Vergleiche zu entgehen, lediglich an die beiden Tabellen halten, die Herr Dr. Oettel selbst angegeben hat, also an die Tabellen B und C. Herr Dr. Oettel sagt, dass der höhere Salzaufwand bei seinem Apparate durch den geringeren Kraftaufwand mehr als ausgeglichen werde und dass man dies leicht nachrechnen könne. Da Herr Dr. Oettel diese Nachrechnung leider unterlassen hat, will ich dieselbe auf Grund mir bekannter Kraft- und Salzpreise hier durchführen.

Wir wollen hierzu die ähnlichsten Chlorgehalte aus den beiden Tabellen herausheben:

Haas & Oettel: 18,65 % *NaCl*, 10,50 g *Cl* pro Liter, 6,64 PS-St. pro kg *Cl*.

Kellner: 10 % *NaCl*, 10,44 g *Cl* pro Liter, 9,95 PS-St. pro kg *Cl*.

Aus meiner Erfahrung weiss ich, dass nur in äusserst seltenen Fällen denaturiertes Industriesalz in Deutschland unter 1,60 Mk. pro 100 kg zu haben ist, als mittlerer Kraftpreis für die in Rede stehenden Industrieen müssen wohl mindestens 2 Pfennig pro elektrische Pferdekraftstunde angenommen werden. Setzen wir diese Zahlen ein, so erhalten wir, die Bleichflüssigkeit mit rund 1 % Chlor angenommen, pro 1 kg aktives Chlor nach

Haas & Oettel:	18,65 kg Salz à 1,6 Pf.	29,84 Pf.,
	6,64 PS-St. à 2 „	13,28 „
	Summa	43,12 Pf.
Kellner:	10,00 kg Salz à 1,6 Pf.	16,00 Pf.,
	9,95 PS-St. à 2 „	19,90 „
	Summa	35,90 Pf.

Also selbst bei Beibehaltung der unrichtigen Vergleichsbasis Dr. Oettels würde der Oettelsche Apparat um 7,22 Pfennig pro Kilogramm aktives Chlor, also um etwa 20 % teurer arbeiten.

Dabei ist aber, wie erwähnt, ganz vernachlässigt, dass der Oettelsche Apparat bei 10 % Salz viel schlechtere, resp. der Kellnersche Apparat bei 18 % Salz viel bessere Nutzeffekte ergeben würde, als in den Tabellen angegeben ist.

Führt man diese vergleichende Rechnung, noch immer auf Grund der Oettelschen Vergleichsbasis, für einige andere Salz- und Kraftpreise durch, so hätten wir folgende Beispiele:

a) Teure Kraft (5 Pf. pro PS-St.) und teures Salz (pro 100 kg 3 Mk.).

Haas & Oettel:	18,65 kg Salz à 3 Pf.	55,95 Pf.,
	6,64 PS-St. à 5 „	33,20 „
	Summa	89,15 Pf.
Kellner:	10,00 kg Salz à 3 Pf.	30,00 Pf.,
	9,95 PS-St. à 5 „	49,75 „
	Summa	79,75 Pf.

Oettel 9,40 Pf. = 11,8 % mehr.

b) Billige Kraft (Wasserkraft 1 Pf. pro elektrische Pferdekraftstunde) und billiges Salz (1,6 Pf. pro Kilogramm).

Haas & Oettel:	18,65 kg Salz à 1,6 Pf.	29,84 Pf.,
	6,64 PS-St. à 1 „	6,64 „
	Summa	36,48 Pf.
Kellner:	10,00 kg Salz à 1,6 Pf.	16,00 Pf.,
	9,95 PS-St. à 1 „	9,95 „
	Summa	25,95 Pf.

Also auch hier wäre der Vorteil bei den Kellnerschen Apparaten sehr bedeutend, d. h. rund 40 % Ersparnis.

c) Nur in dem abnormalen Falle sehr billigen Salzes und sehr teurer Kraft hätte Herr Dr. Oettel auf Grund der, ich muss wiederholen, falschen Vergleichsbasis die von ihm gemachten Schlüsse ziehen können. Z. B. Kraft 5 Pfennig pro elektrische Pferdekraftstunde, Salz 1,6 Pfennig pro Kilogramm.

Haas & Oettel:	18,65 kg Salz à 1,6 Pf.	29,84 Pf.,
	6,64 PS-St. à 5 „	33,20 „
	Summa	63,04 Pf.
Kellner:	10,00 kg Salz à 1,6 Pf.	16,00 Pf.,
	9,95 PS-St. à 5 „	49,75 „
	Summa	65,75 Pf.

Rechnet man dieselben Vergleiche durch unter Annahme gleicher Salzkonzentrationen für beide Apparate, so verschieben sich die Zahlen noch ganz bedeutend zu Gunsten des Kellnerschen Apparates. Dies würde jedoch zu weit führen, da mit dem Vorstehenden der beabsichtigte Beweis wohl genügend erbracht ist.

Es erübrigt nur noch, auf einen dritten Punkt der Oettelschen Veröffentlichung zurückzukommen, nämlich auf die Preisfrage der Apparate. Herr Dr. Oettel giebt an, dass ein Apparat seiner Konstruktion 2500 Mk. kostet

und dessen Preis daher bedeutend niedriger sei als der Preis von Platinapparaten. Logischerweise muss man bei dem Vergleich des Preises die Strommenge in Betracht ziehen, welche von beiden Apparaten bei gleicher Salzkonzentration und gleicher Spannung geliefert wird.

Ein Kellnerscher normaler Elektrolyseur liefert bei 110 Volt und zehnprozentiger Salzlösung 120 Amp., der Oettelsche Apparat nach eigener Angabe Oettels bei 10° Bé. Salzlösung, also einer etwas höheren Salzkonzentration, 40 Amp. Es sind also drei Apparate Oettelscher Konstruktion für die gleiche Leistung notwendig, wenn man von der besseren Stromausbeute im Kellnerschen Apparat ganz absieht. Drei Apparate kosten also 7500 Mk. Die Firma Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, verkauft für Textilzwecke den obigen Apparat für 120 Amp., 110 Volt für 6500 Mk.

Ein kleinerer Typ des Kellnerschen Apparates für 60 Amp., 110 Volt bei zehnprozentiger Salzlösung wird mit 4200 Mk. verkauft, zum Ersatz hierfür sind also wieder, von den besseren Nutzeffekten bei Kellner abgesehen, 1,5 Apparate Oettelscher Konstruktion erforderlich, also 3750 Mk. Wo bleibt der „bedeutende" Preisunterschied, wenn man berücksichtigt, dass der oben erwähnte Kellnersche Apparat für 6500 Mk. 820 g Platin enthält, welches seinen Wert nie verliert, so dass eine zehnprozentige Amortisation des Apparates in den Betriebskosten weitaus reichlich ist, während bei den Oettelschen Apparaten eine 20prozentige Amortisation von ihm selbst in den seinerzeitigen Prospekten angegeben wurde und mit Rücksicht auf den nach Angabe mindestens zweimaligen Kohlenersatz pro Jahr (bei richtiger Behandlung!) auch nicht zu hoch gegriffen sein dürfte.

Aus all dem Gesagten geht mit genügender Deutlichkeit hervor, dass der Oettelsche Apparat in der Anschaffung nicht billiger, im Betrieb aber entschieden teurer kommt.

Mithin wäre die Aufgabe, welche ich mir durch Veröffentlichung vorstehender Angaben gestellt habe, eigentlich erschöpft, und will ich nur noch auf einige Details eingehen, welche die Ueberlegenheit der Kellnerschen Apparate in technischer Beziehung noch weiter bestätigen sollen.

Ueber die bei den Oettelschen Apparaten neuerer Konstruktion eingeführte Cirkulation durch den Kathodenwasserstoff will ich mich hier eines Urteiles enthalten und abwarten, wie sich diese Anordnung in der Praxis bewährt. Aus meiner Erfahrung kann ich nur sagen, dass bei den vielen ausgeführten Anlagen die Anwendung einer Pumpe niemals den geringsten Anlass zu Störungen gegeben hat. Sowohl Anlagen der Papier- und Cellulose-Industrie als solche der Textilbranche leiden gewöhnlich keinen solchen Mangel an Transmissionen, dass man die erforderlichen kleinen Pumpen, auch ohne jede Schwierigkeit in der Wahl des Standortes für den Elektrolyseur, nicht leicht unterbringen könnte.

Bezüglich der Anwendung von Kohle-Elektroden jedoch liegen genügende Erfahrungen aus der Praxis vor. Wenn auch Herr Dr. Oettel sagt, dass die in seinem Apparat verwendeten Elektroden aus speziell präparierter Kohle bestehen, so weiss ja jedermann, der in der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden gearbeitet hat, dass die besten Kohle-Elektroden (elektrisch graphitierte, Retortengraphit u. s. w.), ob nun die Herstellung von Chlor, Hypochlorit oder Chlorat Endzweck ist, mehr oder weniger stark angegriffen werden. Es ist daher eine Suspension feinerer Kohlenteile in der Bleichlauge und ein Kohlenverbrauch unvermeidlich. Beide Thatsachen giebt Dr. Oettel auch zu, indem er selbst mitteilt, dass er die Laugen absetzen lassen und die Elektroden mindestens alle sechs Monate erneuern muss.

Dies erhöht nun natürlich die Betriebskosten. Anderseits hat Herr Dr. Oettel selbst angegeben, dass die in der Tabelle C mitgeteilten Resultate seines Apparates auf Grund eines neuen Apparates festgestellt wurden, der gerade versandtfähig in der Fabrik stand. Es ist anderseits auch nicht angegeben, ob der Chlorgehalt der Lauge festgestellt wurde, als dieselbe eben den Apparat verliess, oder nachdem der abgelöste Kohlenstaub sich abgesetzt hatte. Aus eigener Erfahrung weiss ich, dass Bleichflüssigkeiten, welche von mitgegangenem Kohlenmaterial aus den Elektroden, sei es durch Absetzen, sei es durch Filtrieren, erst befreit werden müssen, ganz beträchtlich im Chlorgehalt zurückgehen, ehe sie in der für den Konsumenten



erforderlichen Reinheit erhalten werden. Und nur der Chlorgehalt dieser fertigen Lauge dürfte gegenüber Apparaten mit Platinelektroden, welche die Bleichflüssigkeit an und für sich klar liefern, in Betracht gezogen werden, da nur dieser Chlorgehalt für den Konsumenten in Betracht kommt. Ausserdem fällt bei einem neuen Apparate die Krustenbildung durch die Kalksalze im Anfang gar nicht ins Gewicht und macht sich erst später fühlbar. Dr. Oettel hat zwar auch den bei den Kellnerschen Apparaten seit jeher angewandten Polwechsel eingeführt, doch ist es jedenfalls sowohl bezüglich Zeitverlust als Sicherheit der Kontakte ein grosser Unterschied, ob man in einem kleinen Bruchteil einer Minute den Hebel eines Umschalters umstellt, oder die Klemmen stets lösen, die Endelektroden austauschen und die Kontakte wieder schliessen muss. Jeder, der mit Chloridelektrolyse zu thun hat, ist froh, wenn er einen glücklich zu stande gebrachten guten Elektrodenkontakt nicht wieder zu lösen braucht. Diese Details erscheinen allerdings bei den meistens kleinen, nur 10 bis 20 PS umfassenden Bleichanlagen der Textilindustrie, wo man auch nur mit kleinen Volumina an Salzlösung zu rechnen hat, geringfügig und nebensächlich. Ganz anders fallen sie aber ins Gewicht, wenn es sich z. B. um Anlagen der Cellulose-Industrie handelt, wo für eine mittlere Produktion gleich Anlagen von 200 PS benötigt werden. Da wären z. B. 10 Elektrolyseure des grösseren Kellnerschen Typs aufzustellen, oder 20 bis 30 Oettelsche Apparate. Da macht es sich ganz anders fühlbar, wenn man 30 Paare Endelektroden mehrmals im Tage umtauschen muss. Bei solchen Anlagen kommen ganz andere Salzvolumina in Betracht, und kann man nicht mehr so genau auf eine quantitative Entkalkung durch Soda sehen, ganz abgesehen davon, dass viele Salzsorten sich durch Sodazusatz in der Kälte nicht vollständig reinigen lassen. Allerdings kam es Kellner zu gute, dass er seine Erfahrungen in der elektrischen Bleiche von Papierstoffen auf die Textilbranche übertrug, also in letzterem Falle sowohl was Betrieb als Konkurrenzfähigkeit mit dem Chlorkalk anbelangt, von schwierigeren zu leichteren Verhältnissen gelangte, während Herr Dr. Oettel den umgekehrten Weg erst zurückzulegen hat und, wie er selbst zugiebt, erst eine „Möglichkeit" sieht, seinen Apparat in der Papierbranche einzuführen, während in dieser Industrie derzeit schon rund 1200 PS in Europa mit Kellnerschen Apparaten im Betriebe und in Amerika grosse Anlagen im Bau sind.

Endlich bringt die Anwendung noch so guter Kohlenelektroden stets die Bildung von Kohlensäure an der Anode mit sich. Wie leicht die Kohlensäure Rückgänge des Chlorgehaltes beim Chlorkalk bewirkt, ist bekannt; ganz ähnliche Verhältnisse treten bei den Hypochloriten auf. Nun kann auch ein noch so kleiner Betrieb nicht so genau eingestellt werden, dass die Bleichflüssigkeit sofort verbraucht wird, sondern sind stets gewisse Vorräte erforderlich. Es ist da nur zu bedauern, dass Herr Dr. Oettel nicht Daten über die Haltbarkeit der mit seinem Apparat erzeugten Hypochloritlösungen, besonders bei höherer Aussentemperatur, angegeben hat. Ich habe seiner Zeit solche vergleichende Tabellen in dem bereits an anderer Stelle erwähnten Artikel der „Oesterreichischen Chemiker-Zeitung" veröffentlicht.

Die letzteren Ausführungen hatten lediglich den Zweck, darauf hinzuweisen, dass der Oettelsche Apparat nicht nur nicht billiger in Anschaffung und Betrieb ist als der Kellnersche, sondern auch, selbst in seiner neueren Ausführungsform, noch verschiedene Mängel aufweist, die sich, besonders bei grösseren Anlagen, ganz entschieden fühlbar machen müssen.

ÜBER DIE TITRATION DES ALKALIGEHALTES IN GEGENWART VON HYPOCHLORITEN, CHLORATEN UND CHROMATEN.

Von *Hermann von Huber*.

Im Verlaufe maassanalytischer Arbeiten kam ich auf Anregung des Herrn F. Winteler zu Versuchen, deren Zweck darin bestand, nachzusehen, in welcher Weise sich freies Alkali sowohl in Gegenwart von Hypochlorit und Chlorat allein, als auch in Anwesenheit von Hypochlorit und Chromat bestimmen lässt. Ein von Dr. P. Imhoff genommenes D. R.-P. 110505 vom



29. März 1898, sowie eine, ein Jahr darauf in der „Zeitschrift f. Elektroch." 1899, Band 5, Nr. 41, erschienene Abhandlung von Dr. Erich Müller, betitelt: „Ueber ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien" liessen eine solche Untersuchung zweckmässig erscheinen. Diese Publikationen geben ein Verfahren an zur Darstellung von Chloraten mit erhöhter Stromausbeute bei der Elektrolyse der Chloralkalien unter Zusatz löslicher Chromate. Während das erwähnte Patent überhaupt keine Angaben über analytische Verhältnisse macht, spricht sich Dr. Müller zwar darüber aus, wie er in seinen Versuchen den Gehalt an Hypochlorit, an Gesamt- und an Chloratsauerstoff bestimmt, erwähnt dagegen nicht, in welcher Weise der eventuelle Alkaligehalt seiner Lösungen angegeben werden soll, offenbar in der Meinung, dass ursprünglich neutral angewendete Chloridlösungen auch noch am Schlusse der Versuche als solche betrachtet werden könnten. Dass dies aber nicht der Fall ist, dafür spricht schon die Entwicklung von Chlor zu Beginn des jeweiligen Arbeitens, welches er in einer späteren Arbeit selbst misst und damit prinzipiell Alkalität konstatiert.

Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Alkali ergeben sich dadurch, dass das in den Lösungen gebildete Hypochlorit die gewöhnlich angewendeten organischen Indikatoren, wie Methylorange und Phenolphtaleïn, zerstört.

Ausserdem wirkt Kalichromat dadurch, dass es beim Neutralisieren des Alkalis vor Angabe des Neutralisationspunktes durch einen Indikator in Dichromat übergeht

$(2K_2CrO_4 + 2HCl = K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O)$ und durch diesen Uebergang Säure beansprucht, verzögernd auf das Erkennen der Neutralisation ein. Ebenso ist von vornherein anzunehmen, dass die auch bei starker Verdünnung intensiv gelbe Färbung der Lösungen ein rechtzeitiges Erkennen des Neutralisationspunktes bedeutend erschwert.

Indem Dr. Müller seine Resultate mit denen Oettels in alkalischer Lösung vergleicht, erscheint es nur um so wichtiger, den Alkaligehalt chromathaltiger Lösungen im Verlaufe der Elektrolyse in einwandfreier Weise ebenfalls angeben zu können, da die Alkalität bekanntlich auch auf den Gang des Oxydationsprozesses von grösstem Einfluss ist. Zur Herstellung von Jodaten arbeitet Müller direkt mit Zusatz von 1% Kalilauge und Beifügung von Chromat, und auch hier wäre es interessant, zu wissen, ob die ursprüngliche Alkalität bleibt oder sich im Laufe des Versuches verändert.

Um den Einfluss des Chromats auf den Neutralisationsvorgang kennen zu lernen, arbeitete ich vorerst mit neutralen Lösungen von 1‰, 5‰, 10‰ Gehalt an Kalichromat und suchte dieselben mit Normal-Salzsäure mit und ohne Zusatz von Methylorange und Phenolphtaleïn zu titrieren. Bäderlösungen kamen vorerst nicht in Betracht.

1 g K_2CrO_4 wurde in 100 ccm destilliertem H_2O gelöst; bei den folgenden Versuchen wurden je 10 ccm dieser Lösung mit 90 ccm destilliertem H_2O versetzt.

1. Titriert mit $N \cdot HCl$ ohne Indikator: Es tritt Orangefärbung ein, herrührend vom Uebergang von Kalichromat in Dichromat; der Farbenumschlag erfolgt indessen allmählich, eine scharfe Reaktion ist nicht zu konstatieren.

2. Titriert mit $N \cdot HCl$, Indikator Methylorange auf Rotfärbung: Nach Verbrauch von 0,5 ccm $N \cdot HCl$ tritt scharfer Farbenumschlag ein.

3. Titriert mit $N \cdot HCl$, Indikator Phenolphtaleïn auf Entfärbung: Bei diesem Versuche ergab sich auf Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Phenolphtaleïn, die mit einem Tropfen Natronlauge rot gefärbt wurden, eine gelbgrüne Phosphorescenz, und bei Zusatz von mehr Phenolphatelïn eine gelbgrüne Fällung infolge Zerstörung dieses Indikators wohl durch oxydierende Wirkungen der Chromsäure. Die erwähnten Versuche ergaben, dass der Uebergangsfarbenumschlag von Monochromat in Dichromat nicht als Indikator dienen kann, dass Phenolphtaleïn durch Chromat zersetzt wird, dass aber Methylorange scharf den Endpunkt fixiert, in welchem sämtliches Chromat in Dichromat übergeführt ist. Die verbrauchten 0,5 ccm $N \cdot HCl$ entsprechen dem zur Umwandlung theoretisch notwendigen Säurezusatz.

Die Titration des freien Alkali unter Verwendung von Methylorange als Indikator würde somit richtige Resultate ergeben, falls der Chromatgehalt der zu untersuchenden Lösungen bekannt ist, und von der verbrauchten Säuremenge die zur Umwandlung von Monochromat

in Dichromat dienende Menge abgezogen würde. Da aber der Fall eintreten kann, dass der Chromatgehalt in den Bädern nicht genau bekannt ist, infolge von im Laufe der Elektrolyse eintretenden Konzentrationsänderungen, so erscheint auch diese Bestimmungsart in den meisten Fällen als nicht ausreichend.

Es wurde daher versucht, ohne Aenderung des Alkalitätsgehaltes das störende Chromat durch Fällen mit Chlorbaryum in geringem Ueberschusse zu entfernen, worauf die Titrierung unter Verwendung von Methylorange als Indikator ohne jede Schwierigkeit gelang.

Damit war ein Verfahren zum Titrieren bei nicht allzugrossem Chromatgehalt gegeben, indem die schwache Gelbfärbung des ausgefällten Baryumchromates auch bei Mengen bis zu 1 % ursprünglich in der Lösung befindlichen Chromates nicht beeinflussend auf den Farbenumschlag wirkte.

Sind noch grössere Mengen Alkalichromat ursprünglich in der Lösung enthalten, so empfiehlt es sich, den erhaltenen Baryumchromat-Niederschlag zu filtrieren und einen aliquoten Teil des Filtrates zu titrieren.

Es erübrigte nun noch, hypochlorithaltige, alkalische Chloridlösungen mit Chromatzusatz titrieren zu können. Zu diesem Zwecke musste das Hypochlorit und freie unterchlorige Säure, welche die gewöhnlich angewendeten organischen Indikatoren zerstören, in irgend einer Weise unschädlich gemacht werden, ohne dass eine Aenderung des Alkalitätsgehaltes eintreten konnte. Am nächstliegenden war die Verwendung neutraler Reduktionsmittel, wobei sich Zusatz von neutralem Natriumsulfit oder neutralem Natriumthiosulfat unter den verschiedenen verwendeten Substanzen am zweckmässigsten erwies.

Es wurde somit zur Feststellung des Alkaligehaltes von Bäderlösungen in der Weise verfahren, dass erst das Hypochlorit reduziert, dann das Chromat mit Chlorbaryum als Baryumchromat ($K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$) ausgefällt wurde, worauf die Titrierung ohne Schwierigkeiten von statten ging. Bei vorhandenen grösseren Mengen Alkalichromat wurde der erhaltene Baryumchromat-Niederschlag filtriert und ein aliquoter Teil des Niederschlages titriert. Die hierdurch erzielten Resultate waren durchaus befriedigend.

Darmstadt, am 18. November 1900.

ÜBER DIE STÖRUNG DER KATHODISCHEN DEPOLARISATION DURCH KALIUMCHROMAT [1]).

Von *Erich Müller*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)



In Heft 41 des Jahrganges 1900 der Zeitschrift für Elektrochemie, S. 469, wurde über ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien berichtet, welches die genannten Salze aus den Halogeniden mit einer bis dahin nicht erreichten Ausnutzung der elektrischen Energie zu gewinnen gestattete.

Das Wesentliche der Neuerung bestand darin, dass man zu den Lösungen der Halogenide eine kleine Menge Kaliumchromat zusetzte und sie dann wie gewöhnlich elektrolysierte. Die Wirkung dieses Zusatzes gab sich ihrer äusseren Erscheinung nach darin zu erkennen, dass die Reduktion der anodisch gebildeten Oxydationsprodukte, die bei der üblichen Elektrolyse der Halogenide sehr grosse Beträge annimmt, bei dem Chlornatrium z. B. in neutraler Lösung von 55 % auf 4 % herabgemindert wurde.

Lange nach dieser Veröffentlichung gelangte ein Patent (110505 Kl. 12) von Imhoff zur Ausgabe, welcher die vor Reduktion schützende Wirkung des Chromates bei der Elektrolyse der Chloralkalien gleichfalls erkannte.

Die Patentanmeldung datiert vom 29. März 1898, und deshalb gebührt Imhoff die Priorität der Neuerung.

Nichtsdestoweniger erheischte es das theoretische Interesse, dem Wesen der Wirkung des Chromatzusatzes bei der Elektrolyse, wie schon

---

1) Schlusskapitel der an die Königl. Sächs. Technische Hochschule zu Dresden eingereichten Habilitationsschrift „Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation", veröffentlicht in der Zeitschr. f. anorg. Chemie XXVI, 1 (mit wenig Veränderungen).

am Schlusse der citierten Abhandlung angekündigt, nachzugehen.

Bevor zu den Versuchen übergegangen wird, die zu dem Ende angestellt wurden, sollen einige Stellen aus der Litteratur besprochen werden, welche die Elektrolyse unter Chromatzusatz zum Gegenstand haben, und in denen eine Deutung für die Wirkung der Chromsäure zu geben versucht wird.

Der oben genannte Patentnehmer spricht sich folgendermaassen aus: „Die vorliegende Erfindung gründet sich auf die Beobachtung, dass lösliche Chromate die Eigenschaft besitzen, in geringer Menge dem Elektrolyten zugesetzt, gewissermaassen auf mechanische Weise eine Abscheidung von Wasserstoff zu bewirken“.... „Es findet hierbei, dies ist wohl zu beachten, keine Reduktion des Alkalichromates statt, auch nicht vorübergehend.“

Nach dem schwedischen Patent 8820 vom 24. November 1897 (ref. Zeitschrift für Elektrochemie 1900, **6**, S. 482), von John Landin, soll bei der Chloralkali-Elektrolyse die Chloratausbeute dadurch verbessert werden, dass man der Chloridlösung Verbindungen solcher Metalle zusetzt, die durch wechselnde Atomwerte sich auszeichnen und infolge davon in verschiedenen Oxydations- oder Chlorverbindungsstufen auftreten können und folglich abwechselnd höher oxydiert, bezw. chloriert und reduziert werden. Derartige Verbindungen sollen dann die Reduktion des Hypochlorits oder Chlorats an der Kathode verhindern, indem sie selbst von Wasserstoff angegriffen werden (möglicherweise auch auf andere Weise) und an der Anode leicht Sauerstoff aufnehmen und die Bildung von Chlorat befördern. (Verhandl. d. 15. Skand. Naturf.-Vers., S. 215.) Bei den Verbindungen, welche in der genannten Weise wirken sollen, wird auch ausdrücklich die Chromsäure genannt.

Nach der in dem Patent ausgesprochenen Ansicht soll also der Chromsäure eine zweifache Wirkung zukommen:

Sie soll einmal an der Anode die Oxydation zu Chlorat beschleunigen, also gewissermaassen als Sauerstoffüberträger wirken, und weiter an der Kathode die Reduktion des Hypochlorits dadurch verhindern, dass sie die reduzierende Wirkung des kathodischen Wasserstoffes vom Hypochlorit und Chlorat gleichsam auf sich ablenkt.

Was letzteren Punkt anbelangt, so kann es sich nur um die Reduktion vom Hypochlorit handeln, da Chlorat an Platinkathoden einer Reduktion nicht unterliegt[1]). Das Hypochlorit aber ist ein äusserst kräftiger Depolarisator. Will man daher die Reduktion des kathodischen Wasserstoffes auf einen anderen Depolarisator abwenden, dann muss dieser andere Depolarisator mindestens von gleicher Stärke und in gleicher Konzentration zugegen sein, und es ist nicht zu verstehen, wie schon ganz minimale Mengen von Chromat die Reduktion des Hypochlorits verhindern sollen.

Selbst zugegeben, dem Chromat käme die Eigenschaft zu, die Reduktion vom Hypochlorit auf sich abzulenken, so würde zwar letzteres in der Lösung unverändert bleiben, der zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff aber müsste seiner Menge nach der gleiche sein, ob Chromat zugegen ist oder nicht, da er eben in dem einen Falle zur Reduktion der Chromsäure, im anderen zur Reduktion des Hypochlorits verbraucht werden würde. Die gasanalytische Verfolgung der Vorgänge lehrt jedoch etwas ganz anderes. Bei der Elektrolyse von Chlornatrium beträgt das Defizit an Wasserstoff ohne Chromatzusatz 54%, mit Chromatzusatz dagegen nur 4% von derjenigen Menge, welche ein in demselben Stromkreise befindliches Knallgasvoltameter liefert. Hierdurch ist die zweite Vermutung Landins ausgeschlossen.

Nicht so ohne weiteres von der Hand zu weisen ist die erstere Ansicht, dass Chromsäure an der Anode als Sauerstoffüberträger wirksam sei. Die gleiche Vermutung wird in dem Referat Nr. 83 der Zeitschrift f. phys. Chemie, Band 33, 3. Heft, ausgesprochen, wo es heisst: „Es ist jedenfalls am zeitgemässesten, die Rolle des Chromates als eine katalytische anzusehen.“

Die Vermutung, dass die Wirkung des Chromates katalytischer Natur sei, habe auch ich in meiner Arbeit geäussert. Die beschleunigte Umwandlung von Hypochlorit zu Chlorat durch Chromsäure, welche ebenda auf rein chemischem Wege festgestellt wurde, war es ja gerade, die dazu die Anregung gab, die Elektrolyse von

1) Foerster, diese Zeitschr. **4**, 386.

Chlornatrium unter Zusatz von Chromat zu studieren, indem von dem Gedanken ausgegangen wurde, dass auch bei der Elektrolyse an der Anode durch Entladung von CrO_4-Ionen Chromsäure entstehen und beschleunigend auf die Chloratbildung wirken müsse.

Die durch den Chromatzusatz erreichte ausserordentlich erhöhte Stromausbeute schien anfangs die Vermutung zu bestätigen. Auch der Umstand, dass das Kaliumchromat, trotzdem es in sehr geringer Quantität dem Elektrolyten zugesetzt wurde, die Ausbeute an Chlorat stark begünstigt, sprach an und für sich nicht gegen diese Annahme; denn es ist allgemein bekannt, dass katalytisch wirkende Substanzen schon in sehr geringer Menge sich bethätigen können.

Zwei Forderungen jedoch, welche an die Versuchsergebnisse gestellt werden müssen, wenn die Wirkung der Chromsäure katalytischer Natur ist, sind nicht erfüllt: die Menge des bei der Elektrolyse unbenutzt entweichenden Sauerstoffs und die Menge des gebildeten Hypochlorits müsste mit Chromatzusatz kleiner sein, als ohne einen solchen. Denn die katalytische Wirkung der Chromsäure kann sich doch nur darin zu erkennen geben, dass sie eine vollständigere Ausnutzung des Elektrolytsauerstoffs hervorbringt. Die Thatsachen lehren aber gerade das Gegenteil; beim Zusatz von Chromat entweichen während der Elektrolyse einer neutralen 30prozentigen Kochsalzlösung nach circa 20 Stunden 28,5 % Sauerstoff ungenutzt, ohne Chromat nur 12,4 %[1]).

Die Reduktion an der Kathode erstreckt sich, wie gesagt, bei der Elektrolyse der Chloride an Platinkathoden nur auf das Hypochlorit. Thatsächlich sinkt bei Zusatz von Chromat, wie man aus den gasanalytischen Daten ersehen kann, die Reduktion um 50 %. Schreibt man dem Chromat eine katalytische Wirkung zu, so könnte diese Verminderung der Reduktion nur darauf beruhen, dass bei seiner Gegenwart an der Anode die Oxydation zu Chlorat eine derart vollständige wäre, dass überhaupt kein oder nur äusserst wenig Hypochlorit von ihr hinweg in die Flüssigkeit und an die Kathode gelangte.

1) Diese Zeitschr. 5, S. 470, Versuch II und III, siehe auch Brochet, Bull. Soc. chim. de Paris. 3. série t. 23, p. 196, 1899.

Auch dieser Forderung entsprechen die Thatsachen in keiner Weise. Bei der Elektrolyse der Chloralkalien erhält man mit Chromat Laugen von einer Hypochloritkonzentration, wie sie ohne einen solchen Zusatz nicht erreicht werden können. Der Chromatzusatz erhöhte bei einem der von mir seiner Zeit angeführten Versuche den bei andauernder Elektrolyse nahezu konstant werdenden Gehalt an Hypochloritsauerstoff von 1,15 auf 1,76 g in 500 ccm[1]).

Wer diese schon in meiner damaligen Abhandlung mitgeteilten Thatsachen nur einigermaassen berücksichtigt, der kann die bei der Elektrolyse der Chloralkalien unter Chromatzusatz eintretenden Verhältnisse nicht schlechthin der katalytischen Wirkung der Chromsäure zuschreiben (wenn es auch zeitgemäss wäre).

Die Beobachtungen weisen vielmehr sämtlich darauf hin, dass der Chromatzusatz seinen Einfluss an der Kathode geltend macht, indem er hier auf irgend eine Weise die Reduktion zu verhindern im stande ist.

Es wurden deshalb am Schlusse meiner citierten Abhandlung zwei Hypothesen aufgestellt:

1. An der Kathode konnte sich ein feiner Ueberzug von Chromoxydhydrat gebildet haben, der, ähnlich wie bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen der Kalk[2]), als Diaphragma wirkend vor Reduktion schützt. 2. Es könnte sich an der Kathode eine Legierung von Chrom mit dem gerade verwendeten Kathodenmetall herausbilden.

Brochet[1]), der es kürzlich unternommen, unter Chromatzusatz die Chloralkali-Elektrolyse zu studieren, meint, dass keine dieser beiden Ansichten gültig sein könne. Thatsächlich hat sich aber, wie im folgenden an Versuchen gezeigt werden wird, die Hypothese von der Bildung eines Diaphragmas als mit allen Thatsachen im Einklang befindlich herausgestellt.

Es seien zunächst einige Beobachtungen, welche für den Gang der Untersuchung als leitende Gesichtspunkte dienten, mitgeteilt.

Elektrolysiert man eine Kochsalzlösung eine genügende Zeit an glatten Platinblechen unter

1) Diese Zeitschr. 5, S. 470, Versuch II und III, siehe auch Brochet, Bull. Soc. chim. de Paris. 3. série t. 23, p. 196, 1899.

2) Diese Zeitschr. 1898, Heft 20.



Zusatz von Kaliumchromat, so zeigt die Kathode, nachdem man sie mit Wasser abgespült hat, im Vergleich zur Anode bei auffallendem Lichte einen bräunlich-gelben Schein. Behandelt man die gut gewässerte Kathode mit verdünnter Salpetersäure, so lässt sich in dieser Chrom nachweisen.

Als ich bei einer Elektrolyse chromathaltiger Kochsalzlösung als Kathode ein an einem Platindraht befestigtes Stückchen Chrom benutzte und nach beendigtem Versuche die Zelle über Nacht sich selbst überliess, zeigte sich das Chrom am andern Morgen mit einem goldgelben Ueberzuge bedeckt, der durch kochendes Wasser nicht zu entfernen war. Derselbe Ueberzug hatte sich auch an dem Platindraht gebildet, an welchem das Chrom befestigt war. Der gelbe Körper liess sich von den erhabenen Stellen des Chroms abwischen.

Herr Dr. Sonneborn führte im hiesigen Laboratorium Elektrolysen von Kaliumchromat mit Platinanode und Bleikathode aus. War die Lösung des Chromates schwach sauer, so zeigte sich nach der Elektrolyse die Bleikathode mit einem gelben, war sie neutral oder schwach alkalisch, mit einem grünen Ueberzuge bedeckt.

Schon diese Thatsachen an und für sich machen es sehr wahrscheinlich, dass sich an der Kathode eine Verbindung des Chroms in geringer Menge ausscheidet.

Um zunächst die von mir seiner Zeit ausgesprochene Möglichkeit, dass sich an der Kathode metallisches Chrom, resp. eine Legierung zwischen Chrom und dem gerade verwendeten Kathodenmetall bildet, und dass die Verminderung der Reduktion auf spezifische Eigenschaften dieses Metalls zurückzuführen sei, zu prüfen, wurden Elektrolysen angestellt, in denen metallisches Chrom als Kathode diente. Die Anordnung der Versuche bietet hier einige Schwierigkeiten, da sich das Chrom schwer als Elektrode anbringen lässt. Würde man das Metall mit einem Platindraht umwickeln, so würden die Resultate nicht unzweideutig sein.

Es wurde deshalb in folgender Weise verfahren: Ein grosses Stück Chrom, welches mir Herr Dr Goldschmidt in Essen in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wurde auf den Boden eines kleinen Gläschens gestellt, das sich durch einen Gummistopfen luftdicht verschliessen liess. Durch den letzteren wurde vermittelst einer engen Bohrung ebenfalls luftdicht ein starker Kupferdraht geführt und fest gegen das Chrom gedrückt. Ausserdem wurden durch den Stopfen noch ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, an den ein als Anode dienendes Platinblech (2×5 qcm) geschweisst war, und ein Gasableitungsrohr angebracht.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate wieder, die in schwach alkalischen und schwach sauren gesättigten Lösungen von Natriumjodat mit und ohne Zusatz von Chromat bei Zimmertemperatur erhalten wurden.

Das Gläschen wurde mit der Lösung nur soweit angefüllt, dass der Kupferdraht nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kam. Die Stromstärke betrug 0,6 Amp., die Spannung wegen der geringen Löslichkeit des Jodats 8 Volt.

Versuch 1 bis 4.

Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3 + 1$ ccm $n\text{-}H_2SO_4$
0,6 Amp., 8 Volt.

Versuchs-Nummer	Gasentnahme nach Minuten	ccm Wasserstoff Knallgasvoltameter	Zelle	Prozent Reduktion
1.	15	42,7	33,0	22,7
	45	56,7	44,5	21,5.
Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3$ 0,1 g $K_2CrO_4 + 1$ ccm $n\text{-}H_2SO_4$				
2.	30	37,0	32,2	12,9
	60	42,2	37,3	11,6.
Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3 + 1$ ccm $n\text{-}KOH$ 0,7 Amp., 8 Volt (schwankend).				
3.	40	47,8	35,5	21,6.
Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3$ 0,1 g $K_2CrO_4 + 1$ ccm $n\text{-}KOH$ 0,7 Amp., 8 Volt.				
4.	30	43,1	39,3	8,8
	60	41,7	37,1	11,0.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Chrom als Metall die Reduktion nicht zu verhindern vermag, und dass die beim Zusatz von Chromat beobachteten Erscheinungen nicht auf spezifische Eigenschaften dieses Metalls zurückzuführen sind.

Von den weiteren Möglichkeiten, wie das Chromat an der Kathode wirksam sein konnte,

kam also nur noch die Bildung eines Diaphragmas in Betracht, die durch die oben angezogenen Thatsachen mehr als wahrscheinlich gemacht wurde.

Um einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen, unternahm ich es, die kathodischen Zersetzungsspannungen folgender drei Lösungen zu untersuchen[1]):

1. $^1/_{20}$ äqu. $NaJO_3$, 0,01 n-KOH.

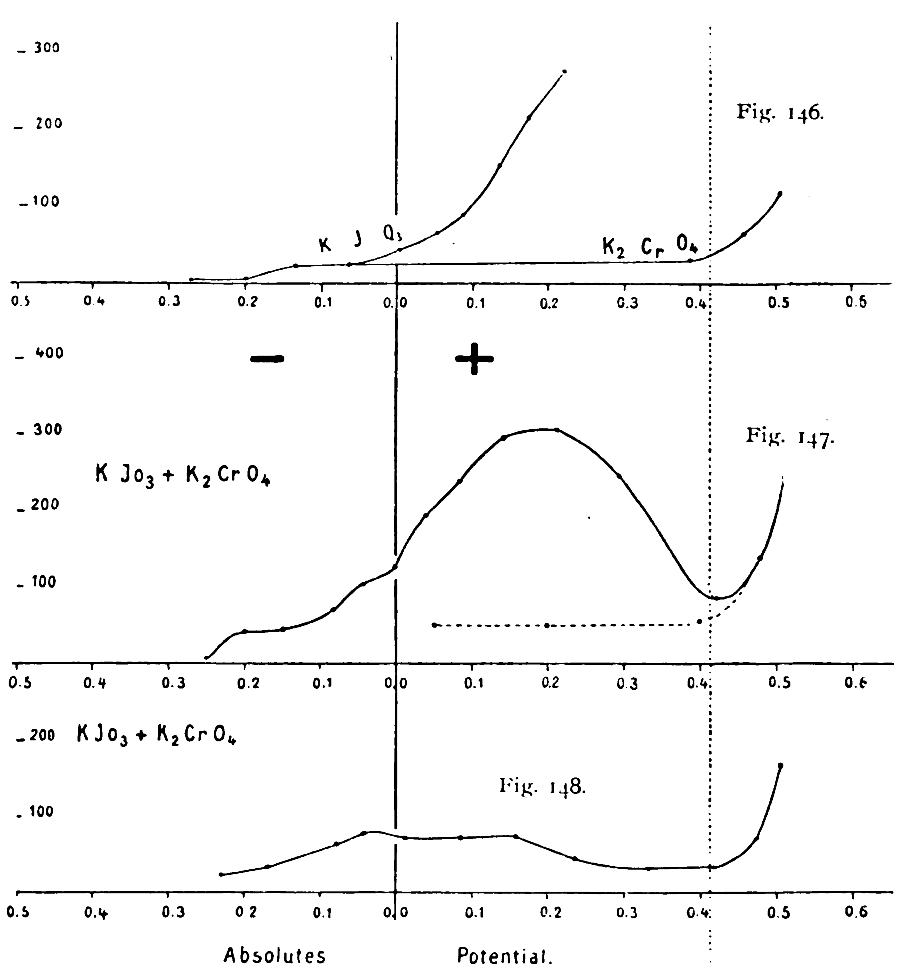
2. $^1/_{20}$ äqu. K_2CrO_4, 0,01 n-KOH.

3. $^1/_{20}$ äqu. $NaJO_3$ + $^1/_{20}$ äqu. K_2CrO_4, 0,01 n-KOH.

Die Resultate finden sich in den Kurven (Fig. 146 bis 148).

Eine Kette plat. Pt. $_H$0,01 $n KOH$/0,01 $n KOH$ $^1/_{20}$ äqu. HJO_3 plat. Pt. zeigte die E. K. 0,934 Volt und eine Kette plat. Pt. $_H$0,01 $n KOH$/0,01 $n KOH$ $^1/_{20}$ äqu. K_2CrO_4 plat. Pt. 0,908 Volt.

Hiernach scheint KJO_3 ein etwas stärkerer Depolarisator zu sein als K_2CrO_4. Geht man von der wahrscheinlichen Annahme aus, dass der stärkere Depolarisator leichter reduzierbar ist, als der schwächere, so war zu erwarten, dass KJO_3 zwar bei einem höheren Potential reduziert werden würde, dass aber die Reduktionsspannungen der beiden Lösungen nicht wesentlich verschieden sein würden.



Die Thatsachen bestätigen diese Erwartung nicht.

Es geht durch die Lösung von Kaliumchromat erst bei circa + 0,45 Volt abs. Strom, wo auch gleichzeitig gasförmiger Wasserstoff auftritt, während beim jodsauren Kalium am glatten Platin bei circa ± 0,0 Volt die Kurve ansteigt. Es hat also den Anschein, als ob Chromat überhaupt nicht reduziert wird. Lässt man die Annahme gelten, dass schon geringe Mengen Chromoxyd, welche sich an der Kathode ausscheiden, im stande sind, nach Art eines Diaphragmas die Reduktion zu verhindern, so ist das nicht wunderbar. Eine minimale Reduktion wird auch hier stattfinden, aber mit der geringsten Menge des dadurch gebildeten Chromoxyds ist der weiteren Reduktion und dadurch bedingten weiteren Entstehung grösserer Mengen von Chromoxyd der Boden entzogen.

Interessant und beweisend für die Annahme der Bildung eines Diaphragmas gestaltet sich der Verlauf der Kurven in Fig. 147 und 148, welche in einem Gemisch der Lösungen von Jodat und Chromat zu gleichen Teilen gewonnen wurden. In Fig. 147 wurde zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen 5, in Fig. 148

1) Nach der in dieser Zeitschr. 6, Heft 44 angegebenen Methode.

10 Minuten gewartet. Bei beiden bemerkt man ein anfängliches Ansteigen der Stromdurchgangskurve in der Nähe des Potentials, welches zur merklichen Reduktion des Jodates benötigt wird; dann wird die Kurve parallel zur Abscissenachse, wendet sich wieder nach unten, um erst bei dem Potential, bei dem $\overset{+}{H}$ zu gasförmigem H_2 entladen wird, rapid anzusteigen.

Dieser eigentümliche Kurvenverlauf erklärt sich folgendermaassen: Jodsaures Kalium wird als stärkerer Depolarisator früher reduziert als chromsaures Kalium. Ist das Depolarisationspotential des Chromates noch nicht erreicht, dasjenige des Jodates aber überschritten, so unterliegt nur das letztere der Reduktion. Solange sich das Kathodenpotential zwischen diesen beiden Werten bewegt, kann sich noch kein Chromoxyddiaphragma bilden, und somit wird auch die Reduktion des Jodates nicht gehindert werden. Ueberschreiten wir jedoch das Depolarisationspotential des Chromates, so ist die Bedingung zur Reduktion desselben, und somit zur Diaphragmenbildung gegeben, die Reduktion des gleichzeitig vorhandenen Jodates wird von da ab gehindert. Der Umstand, dass die Kurve zunächst parallel wird, scheint darauf hinzudeuten, dass die Reduktionsgeschwindigkeit des CrO_3 zu Cr_2O_3 zunächst keine grosse ist, dass die Dicke der Chromoxydschicht noch nicht hinreicht, die Reduktion völlig zu verhindern. Erst von einem bestimmten Potential ab, das sich aus Fig. 147 zu $+0{,}2$ Volt ergiebt, fällt die Kurve wieder abwärts.

Geht man mit der polarisierenden E. K., nachdem man das Potential der Wasserstoffentwicklung erreicht hat, langsam zu kleineren Werten zurück, so erhält man die punktiert gezeichnete Linie (Fig. 147). Bei den hohen Potentialen, bei denen also vorher bei steigender E. K. ein vermehrter Stromdurchgang statthatte, bleibt er bei sinkender E. K. aus, da das Diaphragma eine gewisse Beständigkeit hat, wenn es einmal gebildet ist. Der Unterschied zwischen dem Kurvenverlauf bei ansteigender und abfallender E. K. besteht also darin, dass in letzterem Falle ein die Reduktion hinderndes Diaphragma existiert, im ersteren erst gebildet wird.

Beiläufig bemerkt, steigt die Kurve für die reine chromatfreie $NaJO_3$-Lösung 1 stetig rapid an, so dass sie auf der Fig. 146 nicht mehr gezeichnet werden konnte. Beim abs. Potential $+0{,}4$, wo in der gemischten Lösung 3 10000 E-e 35 ist, ist bei der reinen $NaJO_3$-Lösung 10000 E-e 14000.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel mehr darüber bestehen, dass die Störung der Depolarisation einer Verbindung des Chroms zuzuschreiben ist, die sich an der Kathode bei einem bestimmten Potential zu bilden beginnt.

Wenn auch die vorangehenden Versuche und Ueberlegungen unzweideutig beweisen, dass das Chromat eine ausgesprochene Veränderung der kathodischen Vorgänge hervorruft, so soll doch nicht grundsätzlich bestritten werden, dass es auch bei gewissen elektrolytischen Operationen die Oxydationsvorgänge an der Anode katalytisch zu beeinflussen im stande ist. Bei der Deutung der auffallend veränderten Verhältnisse, welche ein geringer Chromatzusatz bei der Elektrolyse der Halogenide hervorruft, tritt diese Möglichkeit jedenfalls ganz in den Hintergrund.

Zu dieser Behauptung berechtigt, wie gesagt, schon allein die Thatsache, dass bei der Chloralkali-Elektrolyse der Hypochloritgehalt einen Betrag erreicht, zu dem man ohne Chromatzusatz nicht gelangt, und dass letzterer, was man bei einer katalytischen Wirkung ganz und gar nicht erwarten sollte, eine vermehrte Entwickelung unbenutzten Sauerstoffs hervorruft. Denn welche katalytische Wirkung sollte man der Chromsäure sonst zuschreiben, als dass sie eine vollständigere Ausnutzung des anodischen Elektrolytsauerstoffes bewirkt?

Die folgenden Versuche sollen weiter zeigen, dass ein Chromatzusatz bei der Elektrolyse auch solcher Verbindungen einen bedeutenden Einfluss auszuüben vermag, wo eine katalytische Wirkung an der Anode ausgeschlossen erscheint, indem sie bei der Elektrolyse nur einer kathodischen Veränderung unterliegen (vergl. die Versuche 5 bis 7 auf folgender Seite).

Hier konnte von einer katalytischen Wirkung des Chromates an der Anode nicht gut die Rede sein, da die elektrolytische Bildung von Perjodat trotz mehrfacher, auch von mir darauf gerichteter Versuche noch nicht beobachtet worden ist. Trotzdem ist auch hier der Einfluss des Chromates auf den Verlauf des Versuches ganz beträchtlich, indem in Versuch 6 die

Reduktion um 60 % gegenüber Versuch 5 vermindert erscheint.

In Versuch 7 wurde schliesslich noch dasselbe Platinblech, welches zur Elektrolyse einer neutralen Lösung von Kaliumchromat als Kathode gedient hatte, nachdem es eine Stunde in fliessendem Wasser gewaschen worden war, als Kathode bei der Elektrolyse von $NaJO_3$ ohne Chromatzusatz verwandt. Es zeigte sich hierbei ebenfalls eine stark verminderte Reduktion gegenüber Versuch 5, trotzdem keine Spur einer gelblichen Färbung des Elektrolyten zu erkennen war.

Versuch 5 bis 7.

Anode und Kathode je ein glattes Platinblech (2 × 5 qcm).

Lösung 10 g Na_2SO_4 10 *aq* gelöst in 100 ccm gesättigter Lösung von $NaJO_3$.

$D_A = D_K = 0{,}1$ Amp./qcm.

Versuchs-Nummer	Gasentnahme nach Minuten	ccm Wasserstoff im Knallgasvoltameter	ccm Wasserstoff in der Versuchszelle	Prozent Reduktion	Bemerkung
5. ohne Chromat	15	41,2	15,5	62,7	starke Braunfärbung durch freies Jod an der Anode
	30	41,5	18,7	54,8	
	45	44,8	23,2	48,2	
6. +0,1 g K_2CrO_4	15	40,6	38,2	5,9	ganz schwache Jodausscheidung
	30	39,2	37,2	5,1	
	$D_a = D_K$ =0,2 Amp. 60	38,7	37,2	3,8	
	$D_a = D_K$ =0,3 Amp. 90	36,8	35,8	2,7	Geruch nach Ozon
7. ohne Chromat. Das als Kathode benutzte Platinblech wurde 1 Stunde in einer Lösung von K_2CrO_4 kathodisch polarisiert, danach 1 Stunde in fliessendem Wasser gewaschen.	15	50,9	33,6	33,8	
	45	43,6	31,7	27,3	

Bei den im folgenden anzuführenden Versuchen mit Salpeterlösungen, die ebenfalls anodisch keine Veränderung erleiden, bei denen also dort gleichfalls der katalytische Einfluss der Chromsäure herausfällt, sieht man, dass ein Chromatzusatz die Reduktion um das Vierfache vermindert.

Versuch 8 und 9.

Anode und Kathode je 1 glattes Platinblech (2 × 5 qcm).

Lösung $^1/_1\, n$-KNO_3 (100 ccm).

$D_a = D_K = 0{,}1$ Amp./qcm.

Stromstärke 1 Amp.

Versuchs-Nummer	Gasentnahme nach Minuten	ccm Wasserstoff im Knallgasvoltameter	ccm Wasserstoff in der Versuchszelle	Prozent Reduktion
8. ohne Chromat	120	40,0	9,4	76,5
	240	40,5	10,0	75,3
9. +0,1 g K_2CrO_4	90	52,3	41,7	19,2
	330	40,0	32,2	19,5

Ich glaube, dass diese Versuche genügen, um die Wirkung des Chromatzusatzes als eine diaphragmenbildende zu kennzeichnen und die Möglichkeit einer katalytischen mehr als unwahrscheinlich zu machen.

Es erübrigt noch darauf einzugehen, wie es kommt, dass ein solches Diaphragma die Reduktion zu verhindern vermag. Man versteht dies, wenn man bedenkt, dass der Depolarisator, um reduziert werden zu können, resp. um den Wasserstoff zu depolarisieren, in Berührung mit dem Elektrodenmetall kommen muss. Dies wird aber durch eine auf dem Metall aufliegende schwer lösliche Verbindung wenn nicht verhindert, so doch sehr erschwert werden, so dass an der Kathode nur Reaktionen stattfinden können zwischen Ionen, die dem Elektrodenmetall durch Wanderung zugeführt werden. Dies sind in unserem Falle die Kationen der Alkalimetalle und des Wasserstoffs, während der depolarisierende Sauerstoff zum Teil in den Anionen enthalten ist, die unter dem Einfluss des elektrischen Stromes von der Kathode fortwandern, zum Teil in den undissociierten Molekeln, deren durch Diffusion bedingtes Andringen an die Kathode eben durch das Diaphragma erschwert wird.

Was ferner die chemische Zusammensetzung des Diaphragmas anbelangt, so wird durch die Versuche wahrscheinlich gemacht, dass es in sauren Lösungen[1]) und in Lösungen, in denen

[1]) Es muss hier hinzugefügt werden, dass die Lösungen einen bestimmten Grad der Acidität nicht überschreiten dürfen, wenn das Chromat seine, die Reduktion verhindernde Wirkung beibehalten soll. Ich habe neuerdings bemerkt, dass in der Wärme schon



sich eine oxydierende Verbindung befindet, aus chromsaurem Chromoxyd, sonst aus Chromoxyd besteht.

Ueber die Richtigkeit dieser Annahme hegte ich seiner Zeit deshalb berechtigte Zweifel, weil bei der Chloralkali-Elektrolyse Hypochlorit sich bildet und letzteres Chromoxyd schnell und vollständig zu Chromsäure oxydiert.

Auch chromsaures Chromoxyd wird, freilich mit geringerer Geschwindigkeit, wie ich mich überzeugte, glatt durch Hypochlorit zu Chromsäure oxydiert.

Da aber Hypochlorit an die Kathode stets in grossen Mengen gelangt, denn sonst könnte es ja der Reduktion nicht unterliegen, so ist es nicht ohne weiteres verständlich, wie die Verbindungen des Chroms dort beständig sein sollen.

Es erscheint fraglich, ob man sich über diese Bedenken durch die Annahme hinwegsetzen darf, dass die Reaktion

$$Cr_2O_3 + 3KClO = 2CrO_3 + 3KCl$$

eine sehr kleine Geschwindigkeit besitzt.

Die folgende Ueberlegung vermag vielleicht auch über diese Schwierigkeit hinwegzuhelfen.

geringe Mengen von Säure den günstigen Einfluss des Chromates zunichte machen. Hierin scheint mir auch der Grund dafür gefunden zu sein, weshalb die Wirkung des Chromates, wie Le Blanc in der neuen Auflage seines Lehrbuches sagt, bei der Chloralkali-Elektrolyse in der Technik nicht andauern soll. Bekanntlich bedient sich die Technik kalkhaltigen Kochsalzes. Durch die während der Elektrolyse an der Kathode erfolgende Kalkausscheidung wird der Elektrolyt sauer, und weiter erwärmt sich der letztere nicht unbedeutend. Nach diesem würde man im Grossbetriebe darauf achten müssen, dass das Bad möglichst neutral bleibt, wenn man sich den Einfluss des Chromates dauernd zu nutze machen will.

Bei der Elektrolyse einer neutralen Kochsalzlösung z. B., welche Chromat enthält, bildet sich zunächst ein Ueberzug von Chromoxyd, der auch als solcher beständig ist, so lange noch kein Hypochlorit an die Kathode gelangt. Tritt aber dieses ein, so wird zunächst die äusserste, der Anode zugewandte Schicht des Cr_2O_3 zu CrO_3 oxydiert. Die letztere wird aber sofort durch das nach der Kathode zu liegende Cr_2O_3 zu schwer löslichem chromsauren Chromoxyd gebunden, so dass man jetzt ein Diaphragma aus dieser Verbindung hat, dessen einzelne Teilchen so gerichtet sein müssen, dass das Cr_2O_3 nach der Kathode, CrO_3 nach der Anode zu gewandt ist. Das von der Anode her andringende Hypochlorit kann jetzt die Chromsäure nicht weiter oxydieren, und ebenso wenig wird das nach der Kathode zu liegende Chromoxyd einer weiteren Reduktion unterliegen können.

Das Wesentliche hierbei ist, dass die durch das Hypochlorit aus dem primär entstandenen Chromoxyd gebildete Chromsäure sofort in eine schwer lösliche Verbindung übergeht. Würde dies nicht der Fall sein, würde die entstehende Chromsäure als solche bestehen bleiben und somit in Lösung gehen, also nicht an der Kathode durch das Chromoxyd festgehalten, dann müsste Hypochlorit Chromoxyd fortschreitend bis zur Kathode zu Chromsäure oxydieren, und es müsste fortwährend durch kathodische Reduktion regeneriert werden. Damit aber fiele der ganze Vorteil des Chromatzusatzes fort; denn es ist gleichgültig für die Stromausbeute, ob Hypochlorit selbst reduziert wird, oder ob es erst einen anderen Körper oxydiert, der dann seinerseits der Reduktion unterliegt.

Die Elektrolyse mit Chromat stellt somit einen der idealsten Diaphragmenprozesse vor, den man sich denken kann.

REPERTORIUM.

APPARATE UND METHODEN FÜR WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN.

Zu einem Vortrage des Geheimrats Professor Slaby über **„drahtlose Mehrfachtelegraphie“** hatte die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft eingeladen. Derselbe fand am 22. Dezbr. in Gegenwart S. M. des Kaisers nebst Gefolge und vor einer zahlreichen Versammlung von Vertretern aus den höchsten Kreisen der Regierung und der Kriegs- und Marinebehörden, von Finanzleuten, Industriellen, Gelehrten und Ingenieuren im Konferenzsaal der Gesellschaft, Louisenstrasse 35, statt.

Es ist bekannt, dass sich Professor Slaby seit längerer Zeit mit der Ausbildung der drahtlosen Funkentelegraphie, wie er sie nennt, beschäftigt. Neuerdings ist ihm ein wichtiger Fortschritt gelungen, der für die Anwendung

der drahtlosen Telegraphie ganz neue Bahnen eröffnet. Der bisherigen Funkentelegraphie haftete ein empfindlicher Mangel an: es war nicht möglich, mehrere korrespondierende Stationen zugleich arbeiten zu lassen; sie störten sich gegenseitig. Hierdurch wurde die Anwendung der Funkentelegraphie zunächst auf die Marine beschränkt. Die neue Erfindung beseitigt nun diesen Uebelstand, sie ermöglicht, dass beliebig viele Stationen gleichzeitig telegraphieren können, ohne sich gegenseitig zu stören. Das folgende packende Experiment bewies diese Behauptung. Auf dem Vortragstische standen zwei Empfangsapparate, welche beide mit dem Blitzableiter am Schornstein der elektrischen Centrale Schiffbauerdamm verbunden waren, ohne dass man dessen Erdverbindung aufgehoben hatte. Einige Funken, welche der Vortragende dem Induktorium entlockte, gaben in Morsezeichen zwei weit voneinander entfernten Stationen das Signal zum Beginn der Korrespondenz. Die eine dieser Stationen befand sich in Schönweide an der Oberspree, 14 km entfernt, die andere im Laboratorium des Professors in der Technischen Hochschule zu Charlottenburg, in der Luftlinie etwa 4 km vom Vortragssaal. Ein kurzer Augenblick des Harrens unter allgemeiner Spannung — dann begannen beide Apparate mit geschäftigem Ticktack zu antworten. Ungestört voneinander schrieben sie mit der üblichen Telegraphiegeschwindigkeit ihre Stationsnamen auf den Morsestreifen.

In einfacher, leicht verständlicher Darlegung an der Hand analoger mechanischer Vorstellungen gab Prof. Slaby eine Erklärung der Erfindung. Sie beruht auf einem eingehenden Studium der elektrischen Wellen, welche von dem Gebeapparat ausgesandt werden. Durch eigentümliche Schaltungen werden elektrische Wellen von genau bemessener und vereinbarter Länge erzeugt. Ebenso sind die Empfangsapparate für Wellen vereinbarter Länge abgestimmt. Kommen nun Wellen von verschiedener Länge an einem und demselben Empfangsdraht an, so findet eine automatische Sortierung derselben statt, ein Durchsieben oder Durchfiltrieren, wie es der Vortragende nannte, derart, dass in die verschiedenen angeschlossenen Empfangsapparate nur solche Wellen Zutritt haben, für welche sie abgestimmt sind. Für Wellen von nicht passender Länge sind die Empfangsapparate gleichsam immun gemacht.

Der Vortragende schilderte sodann die Einrichtungen an den Sendestationen, die unter den denkbar ungünstigsten Verhältnissen funktionierten. In Charlottenburg sendet die Wellen ein Draht von 16 m Länge auf dem Dach des Gebäudes der Hochschule. Die Herunterführung zum Laboratorium an der Westfront des Hauses ist wirkungslos, da der ganze Gebäudekomplex davor liegt. In Schönweide ist es ein zwischen zwei Schornsteinen herunterhängender Draht. Die dort ausgesandten Wellen müssen Berlin in seiner grössten Ausdehnung von Südost nach Nordwest durchqueren und werden durch zahlreiche dazwischen liegende Schornsteine und Thürme geschwächt. Die Aufgabe war nur zu lösen durch eine zweite Erfindung, welche die Intensität der geschwächten Wellen wieder verstärkt. Dieser Apparat, vom Erfinder Multiplikator genannt, erhöht die Spannung der elektrischen Wellen in selbstthätiger Weise. Die Wirkungsweise erläuterte der Vortragende durch eine Stimmgabel, welche beim Anschlagen nur einen schwachen, schnell verklingenden Ton von sich gab. Setzte er sie jedoch auf einen geeigneten Resonanzboden, so schwoll der Ton sofort zu bemerkenswerter Stärke und dauerte lange an. Was der Resonanzboden für eine echte Stradivari, das leistet der Multiplikator für den Empfänger der Funkentelegraphie.

Durch einige elektrische Experimente wurde die überraschende Wirkung des Multiplikators weiter erläutert.

Die Erfindung, deren Tragweite sich noch nicht absehen lässt, hat Professor Slaby im August dieses Jahres in ihren Grundzügen der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft mitgeteilt, welche sie unter hervorragender Mitwirkung des Grafen v. Arco, eines früheren Assistenten des Professor Slaby, technisch weiterbildete. Sie scheint übrigens in der Luft gelegen zu haben, denn fast gleichzeitig wird aus London gemeldet, dass auch Marconi eine drahtlose Mehrfachtelegraphie erfunden habe, die er zur Zeit allerdings noch nicht bekannt geben wolle. B.

METALLE.

Fraschs Verfahren der elektrolytischen Verarbeitung von **Nickel-Kupfer-Stein.**

Auf Veranlassung der Redaktion von „Mineral-Industrie" hat J. Struthers die auf den Werken zu Ontarja beschäftigte Nickel-Copper Co. besucht, um dort einer Vorführung von Fraschs Verfahren der elektrolytischen Verarbeitung von Nickel-Kupfer-Stein beizuwohnen. Diese Gesellschaft ist ursprünglich gegründet worden, um die Nickel-Kupfererze Sudburys zunächst auf einen Stein zu verschmelzen und diesen nach einem Verfahren der Höpfner Co. zu Ontaria zu verarbeiten. Der letztgenannten Gesellschaft scheint es jedoch nicht gelungen zu sein, die Frage in ökonomischer Weise zu lösen, weshalb die Nickel-Copper Co. zu selbständigen, von Frasch ausgeführten Versuchen überging, welche zu folgendem Verfahren führten. Man zerkleinert den Stein gröblich und packt ihn in Gefässe, deren Böden mit Kupferplatten belegt sind. Diese Steinschicht wird nun mit

einer dünnen Sandschicht bedeckt. Dann lässt man in den unteren Teil des Gefässes bis zur Höhe des so hergestellten Sanddiabrachmas eine konzentrierte Salzlösung einfliessen und füllt endlich das Gefäss mit Wasser oder einer schwachen Aetznatronlösung. Während die Kupferplatten und die darauf liegenden Steine die Anode bilden, lässt man in die schwache Aetznatronlösung die Kathoden eintauchen. Es soll sich dann beim Durchgang des Stromes in dem oberen Teil des Gefässes Eisennatron bilden, während sich das Chlor mit den in dem Stein enthaltenen Metallen zu Chloriden vereinigen soll. Diese Metallchloridlösung soll nun entweder durch Elektrolyse oder auf chemischem Wege zu Gute gemacht, oder, nachdem ein Teil der Metalle, speziell des Kupfers, elektrolytisch gefällt, wegen ihres Gehaltes an Kupferchlorid zum Auslaugen von Stein benutzt werden. Nach erfolgter Auslaugung soll zunächst der Stein abgenommen und nach dem Auswaschen wieder benutzt werden, während die Rückstände des ausgelaugten Steines nur noch ausgeräumt zu werden brauchen.

Der in Arbeit genommene Stein enthielt: 31,8% Kupfer, 14,8% Nickel, 25% Eisen, 24% Schwefel. Die erste aus der Anodenzelle genommene Lösung enthielt: 50 g Kupfer, 43 g Nickel, 26,6 g Eisen im Liter. Nach der Ausfällung eines Teiles des Kupfers, nochmaligem Hindurchschicken der Lösung durch die Anodenzelle entstand eine Lösung, enthaltend: 50 g Kupfer, 60 g Nickel und 35 g Eisen im Liter. Durch Wiederholung dieser Operation soll eine Lösung von jedem gewünschten Gehalt erzielt werden.

Der Bericht leidet an vielen Unvollkommenheiten. Er verschweigt, wie die Lösungen weiter verarbeitet werden; er verschweigt ferner, wie man sich mit der unvermeidlichen Anreicherung der Lösung an Eisen abfindet, welche, wenn der Stein thatsächlich durch elektrolytisch erzeugtes Chlor bis zur Erschöpfung ausgelaugt wird, eine ganz erhebliche sein muss. Schliesslich scheint die Arbeit doch wieder auf das Verfahren von Höpfner hinauszulaufen, da Frasch es für zweckmässig gefunden hat, aus den Anodenlaugen einen Teil des Kupfers zu fällen, um mit dem dann gleichzeitig entstehenden Kupferchloriden wieder Stein auszulaugen.

Ohne Zweifel hat der Herr Berichterstatter entweder sehr wesentliche Punkte übersehen, oder das Verfahren selbst ist noch weit entfernt, vollkommen ausgebildet zu sein; nach den mitgeteilten Daten ist ein Urteil darüber, ob Frasch die schwierige Frage der elektrolytischen Verarbeitung von Kupfer und Nickelstein gelöst hat, durchaus nicht möglich.

Wenn der Herr Berichterstatter zu seinem eigenen Bericht die Ansicht ausspricht, dass in demselben alle wichtigen Punkte erwähnt seien und dass nach Patentierung einiger untergeordneter Einzelheiten, über welche jetzt noch nicht gesprochen werden dürfe, ein ausführlicherer Bericht folgen soll, so sehen wir demselben natürlich mit grossem Interesse entgegen. Untergeordnete Kleinigkeiten sind es aber nicht, welche bis jetzt unerwähnt geblieben sind, sondern die Hauptmomente der ganzen Arbeitsweise, wenn dieselben wirklich schon mit Erfolg auf den Werken der Nickel-Copper Co. zur Durchführung gekommen sein sollten.

Nach einer direkten Mitteilung seitens des Herrn Dr. C. Höpfner entsprechen die Mitteilungen über die Höpfner Co. nicht den Thatsachen. (Engineering and Mining Journal 1900, Band 70, Seite 272.) B.

Eisen-Titan. Wir berichteten in Band 5 dieser Zeitschrift, Seite 332, über ein Verfahren von Rossi zur Herstellung einer Legierung von Eisen mit Titan, auf Grund der amerikanischen Patente Nr. 609466 und 609467. Electrical World (1900, **36**, 380) berichtet nun am 8. September 1900, dass die Versuche von Rossi derartig gute Resultate ergeben haben, dass eine inzwischen gegründete Gesellschaft, die Ferro-Titanium Co., die Errichtung einer grösseren Anlage auf dem Gebiete der Niagarra-Falls Power Co. beschlossen hat. Das Aktienkapital beträgt 100000 Dollars. Versuche auf grösseren amerikanischen Stahlwerken sollen die Verwendbarkeit des Ferro-Titans, sowie die vorzüglichen Eigenschaften des damit erzeugten Titan-Stahles erwiesen haben. Wenn in dem Berichte gleichzeitig behauptet wird, dass die Firma Friedrich Krupp einen grossen Teil ihres Erfolges der Verwendung von Titan verdanke, so weiss hier zu Lande jeder, dass dies eine Uebertreibung ist, wie man sie in amerikanischen Gründungsprospekten ja nicht selten antrifft.

Wenn, wie in den amerikanischen Patentschriften Rossis zugegeben wird, beim Verschmelzen des Titan-Eisensteines noch ein Zusatz von Eisen erforderlich ist, so halten wir dies für einen nicht zu unterschätzenden Nachteil der Rossischen Arbeitsweise. Bei der Herstellung von Spezial-Stahlsorten ist man überall bestrebt, den beizulegierenden Bestandteil in grösstmöglichster Konzentration dem Eisen zuzusetzen, aus welchem Grunde z. B. die Verwendung von Ferro-Chrom, Ferro-Wolfram und dergleichen Legierungen gegenüber der Verwendung reinen Chroms, Wolframs u. s. w. immer mehr in den Hintergrund tritt. Der Titan-Eisenstein, für sich reduziert, würde ohnehin schon eine sehr eisenreiche Legierung ergeben, ein weiterer Zusatz von Eisen während des

Verschmelzens muss daher in hohem Grade nachteilig wirken. B.

Um natürlichen **Carnallit** für die elektrolytische Herstellung von **Magnesium** und **Chlor** direkt verwendbar zu machen, soll derselbe nach dem deutschen Patente Nr. 115015 der Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen ohne vorgängige Reinigung, also auch ohne Entfernung des in den Naturprodukten meist enthaltenen Kochsalzes, gewässert und eingeschmolzen werden, wenn eine wesentliche Zersetzung von Magnesium-Chlorit möglich ist. Die hierbei entstehende klare, durchsichtige Schmelze wird nun durch Hinzufügung von Chlormagnesium, Chlornatrium oder künstlichem Carnallit so reguliert, dass die Zusammensetzung der entwässerten Schmelze etwa der Formel

$$MgCl_2 KCl NaCl$$

entspricht, mit anderen Worten also etwa 41,66% $MgCl_2$, 32,66% KCl und 25,66% $NaCl$ enthält. Das Regulieren der Schmelze erfolgt bei hohem Prozentgehalt an Carnallit durch Zusatz von $NaCl$, bei niedrigem Prozentgehalt durch Zusatz von $MgCl_2$ und KCl.

Diese Schmelze gelangt zur Elektrolyse. Während derselben wird die Schmelze durch Ersatz des zersetzten $MgCl_2$ durch frisches $MgCl_2$ auf der angegebenen Zusammensetzung erhalten. Durch Hinzufügen von geeigneten Zuschlägen wird das Bad stets basisch erhalten.

Damit sich das Metall in zusammenhängender Form ausscheidet, wird dem Bad Fluorcalcium zugesetzt. Diese Zusätze bewirken auch, dass die Apparate widerstandsfähiger, sowie metallisch blank bleiben.

Der elektrolytische Prozess verläuft mit dieser Schmelze glatt und ohne Störung. Auch ist ein ununterbrochener Betrieb ermöglicht.

Die Menge des Zusatzes von Alkalien oder Alkalisalzen zur Flüssigkeit ist so zu bemessen, dass die Dichte derselben etwa 15° B. beträgt.

Die erwähnten Stoffe brauchen nicht rein zu sein; man kann sie so verwenden, wie der Handel sie darbietet. B.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Bei der Besprechung von **Apparaten zur elektrolytischen Herstellung von Aetznatron und Chlor** berichtet Hobart im „American Electrician" (1900, 12, 400) die Verwendung von Kapillarkörpern als Diaphragmen. Statt durch poröse Scheidewände Anoden- und Kathodenzelle zu trennen, zieht er vor, zwischen beide Zellen undurchlässige Wände zu setzen und über letztere hinwegleitende Verbindung durch faserige oder poröse Körper, welche durch Kapillarwirkung Flüssigkeiten aufsaugen, herzustellen. Dies ist ja an sich nichts Neues, und es wurden auch von Hobart die, wenn auch nur für Versuchszwecke gebrauchten Baumwoll- oder Papierfaserkörper verworfen, zu deren Ersatz er dann **U**-förmig gebogenene Röhren aus nichtleitendem Material, gefüllt mit Koks-Holzkohlepulver oder anderen porösen leitfähigen Stoffen, empfiehlt. Diese **U**-förmigen Röhren werden mit dem Schenkel nach unten über die Scheidewände gehängt. Selbstverständlich sind die **U**-förmigen Schenkel unten derartig mit Oeffnungen versehen, dass einerseits die Füllmasse nicht herausfällt, anderseits der Flüssigkeitszutritt nicht gehindert wird. B.

In Müllers **Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen** unter Anwendung einer Quecksilberkathode (D. R.-P. Nr. 113603) sollen die Uebelstände der mit Quecksilber arbeitenden Elektrolysier-Apparate dadurch beseitigt werden, dass das Quecksilber in vollkommen ruhigem stossfreiem Laufe durch Elektrolysiergefässe und von hier aus durch den Amalgamzersetzungsbehälter geführt wird. Die Elektrolyse findet in dem Behälter A statt, zwischen der als Anode dienenden durchbrochenen Kohlenplatte a, durch deren Löcher das abgeschiedene Chlor hindurchtritt, um durch das Rohr b beständig auszuströmen, und der die Kathode bildenden, über den aus Steingut u. s. w. hergestellten Doppelkegel c in radialer Richtung stetig und ruhig (gemäss Patent 64409) dahinfliessenden dünnen Quecksilberschicht c'. Die obere Fläche jenes Körpers dacht sich von dem mittleren Rohre d, durch welches dieses Metall eingeführt wird, aus ganz schwach nach aussen hin ab und wird, um eine möglichst gleichmässige Verteilung des letzteren zu sichern, am besten mit flachen, radial verlaufenden Wellen ausgestattet. Auf der unteren Seite dieses Körpers ist eine Anzahl radialer Kanäle ausgespart, durch welche das mit Alkalimetall beladene Quecksilber nach der Mitte zurückfliesst, um von hier durch das Rohr e dem Zerlegungsbehälter B zugeführt zu werden.

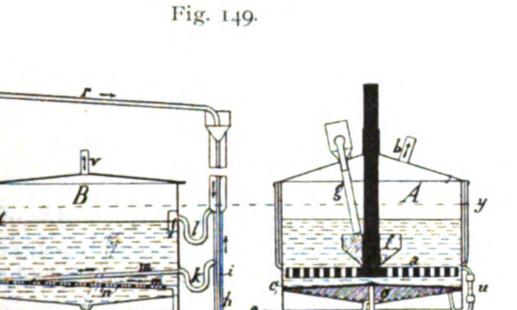
Die Anode a trägt ein siebartig durchlochtes Gefäss f, welches das zu zersetzende Salz, das nach Bedarf durch das Rohr g nachgefüllt werden kann, enthält.

Aus dem Rohre e gelangt das amalgamhaltige Quecksilber zunächst in ein weiteres senkrechtes Rohr h, in welches gleichzeitig durch das mittlere Rohr i beständig Lauge eingeführt wird (Fig. 149 u. 150). Auf diese Weise entsteht in dem unteren Teile von h ein Gemenge von flüssigem Metall und darin aufsteigender Lauge, welches Gemenge durch den hydrostatischen Druck der in dem senkrechten Teile des Rohres e enthaltenen, noch unvermischten und deshalb spezifisch schwereren Quecksilbersäule nach aufwärts gedrängt wird. Infolgedessen gelangt

dieses Metall in h bis zu der Mündung des **U**-förmigen Zweigrohres k, und durch dieses in den Zerlegungsbehälter B, während die von jenem wieder getrennte Lauge unter dem Druck der in i enthaltenen Flüssigkeitssäule ihre Aufwärtsbewegung bis zu dem zweiten **U**-förmigen Rohre l fortsetzt, um sodann durch dieses in den gleichen Behälter einzutreten.

In letzterem fliesst das mit Alkalimetall beladene Quecksilber über eine schwach geneigte Ebene m oder zwei oder mehrere solcher Ebenen hinab und stösst dabei gegen zahlreiche nasenförmige Vorsprünge nn an, welche durch Zerteilung und fortgesetzte Oberflächenerneuerung eine energische Oxydation und Aufnahme jenes

Fig. 149.



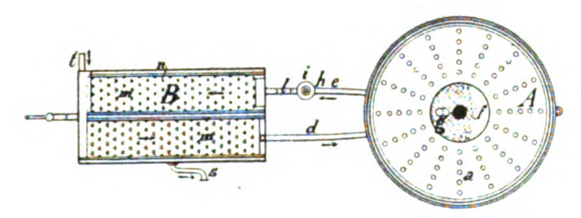


Fig. 150.

Metalls durch das damit in steter Berührung befindliche warme Wasser bewirken.

Das auf solche Weise gereinigte Quecksilber tritt am Fusse der (bezw. der letzten) schiefen Ebene in das Rohr d ein, das dieses in das Elektrolysisiergefäss A zurückführt, um dort den geschilderten Kreislauf aufs neue zu beginnen. Gleichzeitig tritt aus dem Behälter B ein Teil der durch Aufnahme des Alkalis gebildeten Lauge durch den Strang o in das senkrechte Rohr p ein, und wird hier vermittelst eines durch q beständig zugeführten Stromes schwach gepresster Luft einige Meter hoch bis zu dem Rohre r gehoben, um sodann durch dieses, sowie die Rohre ih und l seinen Kreislauf zu vollenden.

In dem, dem letzteren entrückten tiefsten Teile des Behälters B, d. h. unterhalb der schiefen Ebene m, auf welcher die stete Vermehrung des Alkaligehaltes stattfindet, sammelt sich allmählich infolge des grösseren spezifischen Gewichtes eine genügend angereicherte Lauge an, und wird von hier durch das aufwärts gebogene drehbare Abflussrohr s in demselben Maasse abgeführt, in welchem man oben durch das Rohr t frisches Wasser eintreten lässt. Jenes Rohr ist deshalb drehbar eingesetzt, damit man durch ein allmähliches Senken desselben den hydrostatischen Druck der in B enthaltenen Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht in der ersten Zeit des Betriebes nach und nach zunimmt, mit demjenigen der Salzlösung in A im Gleichgewicht erhalten kann, so dass der Quecksilberstand in dem Beobachtungsglase u stets in gleicher Höhe bleibt. Nur durch diese beständige Abscheidung des hinlänglich angereicherten Laugeteiles und dessen Ersetzung durch frisches Wasser ist es möglich, den ganzen Prozess unter stets gleichbleibenden Verhältnissen ohne Unterbrechung durchzuführen.

Will man aber die entstehende kaustische Lauge vor der Berührung mit Kohlensäure schützen, so braucht man nur den zu ihrer Bewegung dienenden Pressluftstrom gleichfalls kreisen zu lassen.

Das in dem Zerlegungsbehälter B frei werdende Wasserstoffgas wird durch das Rohr v abgeführt.

Stelzers **Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit** hat nach der deutschen Patentschrift Nr. 11 574 vom 19. Januar 1899 die Form eines Cylinders (Fig. 151). Die Elektroden sind so angeordnet, dass in Abständen von ca. 4 cm abwechselnd positiv-elektrische und negativ-elektrische, durchlöcherte Platten, die aus Kohle, aus Metallsuperoxyden oder dergl. hergestellt sind, übereinander lagern. Sämtliche positive, sowie auch sämtliche negative Platten sind durch Kohlenstäbe oder Stäbe aus Kompositionsmasse für elektrolytische Zwecke miteinander leitend verbunden. Um eine Berührung dieser Stäbe mit den, mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Platten zu verhindern, sind diese Stäbe an diesen Stellen mit Glasröhren überzogen.

Das äussere Gehäuse des Apparates besteht aus einem Thoncylinder. Die unterste Platte ruht auf einer an denselben angefügten Nabe. Die übrigen Platten ruhen auf Thonringen von ca. 4 cm Höhe. Der Thoncylinder ist ca. 75 cm bis 1 m hoch, je nach der Anzahl der Platten, und ca. 30 cm im Durchmesser. Die Platten sind ca. 1 cm dick und sind siebartig durchlöchert. Zu beiden Seiten haben sie Ausschnitte für die durch Glasrohre isolierten Kohlenstäbchen, die nur an den Stellen, an welchen sie zwei gleichartig elektrische Platten verbinden sollen, ohne Isolierung sind, bezw. auf dieselben ausmünden. In den untersten Zwischenraum mündet das

Zuführungsrohr für Luft und dasjenige für die zu zersetzende Salzlösung. Die Salzlösung kann jedoch auch in die oberste Kammer eingeführt werden und fliesst dann nach unten, dem aufsteigenden Luftstrom entgegen. In diesem Falle muss das Ausflussrohr bis zur Höhe des Einflussrohres aufwärts geführt werden.

Da der unterste Zwischenraum ohne elektrische Spannung ist und demnach keine elektrolytischen Zersetzungsprodukte, wie unterchlorigsaure Salze u. s. w. enthält, können die Einführungsrohre aus Metallen hergestellt werden.

Dicht am Boden befindet sich eine verschliessbare Oeffnung, durch welche von Zeit zu Zeit eine Reinigung des Apparates erfolgen kann. Sämtliche Dichtungen sind zweckmässig aus Gummi oder Lederstreifen, sobald die Einführung ozonisierter Luft in Betracht kommt, herzustellen.

Der Apparat ist oben mit einem Deckel aus Thon versehen, auf welchem ein Abzugsrohr für überschüssige Luft angebracht ist. Durch dieses Rohr werden auch etwa auftretende Gase abgeführt.

Es ist daher bei diesem Apparate jeder schädliche Chlorgeruch ausgeschlossen, wodurch er sich in hygienischer Beziehung vorteilhaft von allen bisherigen Apparaten unterscheidet.

Fig. 151.

Wird die Salzlösung durch das am Boden befindliche Einflussrohr eingeführt, so steigt sie durch die durchlöcherten Platten nach oben und gelangt so in sämtliche Kammern, von denen jede einen elektrolytischen Apparat für sich bildet. Obgleich nun schon durch diese Bewegung und Mischung der Flüssigkeit, welche das Durchfliessen durch die verschiedenen durchlöcherten Platten bedingt, eine gleichmässige elektrolytische Zersetzung der Salzlösung erzielt wird, so wird diese durch die eingeblasene Luft noch bedeutend erhöht. Die Flüssigkeit wird milchartig mit Luft emulsioniert. Diese Lufteinblasung hat aber ausser der Mithilfe zur vollkommenen Mischung auch noch den Zweck, dass sich im Momente der Bildung von unterchlorigsauren Salzen der Sauerstoff der atmosphärischen Luft, bezw. des eingeführten Ozons an das unterchlorigsaure Salz anlagert.

Der hier beschriebene Apparat hat gegenüber den jetzt existierenden Apparaten folgende guten Eigenschaften:

1. Vollständige Geruchlosigkeit während der elektrolytischen Zersetzung der Salzlösung infolge sofortiger Oxydation des auftretenden freien Chlorgases durch die eingeblasene atmosphärische, bezw. ozonisierte Luft, sowie Oxydation des auftretenden Wasserstoffgases zu Wasser, wodurch die schädliche reduzierende Wirkung des Wasserstoffes auf die gebildeten unterchlorigsauren Salze aufgehoben wird. Ferner Abführung aller sich entwickelnden Gase durch das am Deckel befindliche Abzugsrohr.

2. Vollkommene Zersetzung der Salzlösung infolge der gleichmässigen Verteilung der Lösung durch die zu einzelnen Kammern angeordneten, siebartig durchlöcherten Platten und Emulsionierung der Lösung mit Luft durch Einblasen derselben durch den gesamten Apparat.

3. Erzeugung eines hochwertigen Bleichproduktes.

In der Fig. 151 bedeutet:

A das Einführungsrohr der Salzlösung,
B das Abflussrohr der Bleichflüssigkeit,
C das Einführungsrohr für die atmosphärische, bezw. ozonisierte Luft,
D das Abzugsrohr für die verbrauchte Luft und für Gase.

B.

Eycken, Leroy und Moritz haben für die **Elektrolyse von Alkali-Chloridlösung** Elektrodensysteme konstruiert, in denen die Elektrodenentfernung sehr gering und die Elektrodenoberfläche sehr gross ist, so dass das Elektrolyt in dünnen Schichten durch die Elektrodensysteme cirkulieren kann. Letztere bestehen aus zwei Teilen, von denen der eine als Träger für den anderen dient, welch letzterer die eigentliche Elektrode ist.

Der Träger ist aus irgend einem Körper oder einer Masse, welche der Wirkung der Anoden, bezw. Kathodenflüssigkeit und der entstehenden Produkte widersteht, hergestellt.

Dieser Träger (Fig. 152, 153 und 154) besteht aus einer Platte, vorzugsweise von rechteckiger Form, welche oben und unten Kanäle *b* und *c* besitzt, die miteinander durch Auskehlungen *i* (Fig. 154) verbunden sind. Diese Auskehlungen können irgend eine Form haben: entweder zickzackförmigen, gewellten oder viereckigen Schnitt. Die Kanäle sind mit dem äusseren Behälter durch Tubulierungen *d* und *e* verbunden, und zwar dient die untere Tubulierung zum Eintritt der zu elektrolysierenden Lösung und die obere zur Entfernung der Gase und der elektrolysierten Lösung.

Die Elektrode ist dicht gegen den Träger gedrückt und besteht aus einem Drahtnetz *gg*, welches mit der Elektrizitätsquelle in Verbindung

steht, z. B. durch eine Metallplatte *f* (Fig. 153), an welche das Drahtnetz gelötet ist, oder, wenn der Träger selbst Elektrizitätsleiter ist, durch den Träger. In diesem Falle ist die Elektrode auf den Träger geschraubt oder genietet, oder auch einfach gedrückt; der Träger bekommt dann die elektrische Verbindung. Dies kann z. B. der Fall sein, wenn die Elektrode als Kathode dient, und der Träger aus Gusseisen hergestellt ist.

Bei Elektroden aus Drahtnetz mit dickem Schluss kann man die Auskehlungen im Träger weglassen, die Kanäle aber bleiben (Fig. 155); der Flüssigkeitsdurchgang ist in diesem Falle genügend ohne Auskehlungen.

Das Drahtnetz kann auch, wenn nötig, durch ein gelochtes, gewelltes Blech ersetzt werden. Auch kann eine Art Drahtnetz aus Kohlenstäben und Asbestbändern gebildet werden; ein solches

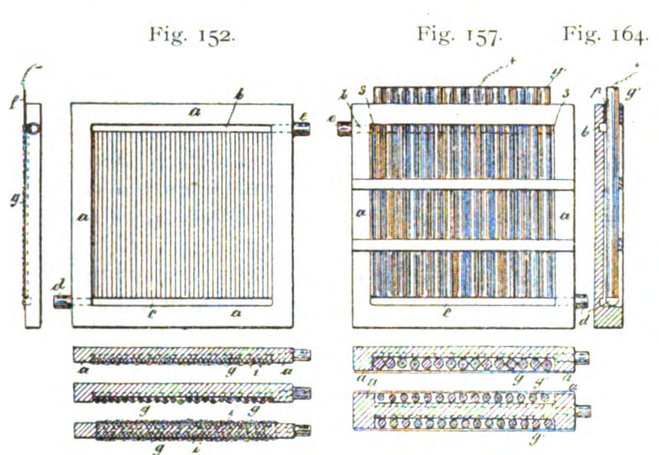

Fig. 152. Fig. 157. Fig. 164.

Fig. 153 bis 156. Fig. 158 bis 159.

System aus hölzernem Träger und Kohlenelektrode ist in Fig. 157, 158 und 164 abgebildet. Die Kohlenstäbe selbst reichen durch den Rand der Platte nach oben hindurch, gehen aber nicht ganz bis unten im Rahmen. Ein Asbest- oder Gummiring *p* (Fig. 164) dichtet jede Gasöffnung nach oben ab. Die Asbestbänder haben den Zweck, einen Bruch der Kohlenstäbe zu vermeiden. Bei Benutzung gewisser Diaphragmen aus präparierter Asbestpappe können diese Bänder weggelassen werden, die Kohlen werden dann durch das Diaphragma selber gehalten. Die elektrische Verbindung wird oben auf den Köpfen der Kohlenstäbe gemacht. Ferner ist in *ss* (Fig. 157) Raum gelassen, um ein Zurücktreten der elektrolysierten Flüssigkeit und der Gase nach dem Kanal *b* zu gestatten.

Die Platte der Träger ist mit einem flachen Rande *aaa* (Fig. 152 und 157) umgeben, auf welchen die Verbindung der Diaphragmen gedrückt wird, so dass man aus zwei Trägerplatten, gedrückt auf ein Diaphragma und umgeben durch die **U**-förmige Verbindung, einen wasserdichten Kasten erhält, der in zwei Teile durch das Diaphragma geteilt ist. Fig. 160, 161, 162 und 163 zeigen einen so erhaltenen Elektrolysator, wie er z. B. zur Elektrolyse von Chlornatrium dient. Fig. 160 ist eine Vorderansicht, Fig. 161 eine Seitenansicht, Fig. 162 ein Schnitt durch *C-D*, Fig. 163 ein Schnitt durch *A-B* der Fig. 160.

Wie aus den Figuren ersichtlich, besteht ein einfacher Elektrolysator aus drei Teilen: zwei Elektrodensystemen und einem Diaphragma, alles mittels Bolzen zusammengedrückt.

Im Schnitte Fig. 162 ist der rechte Teil die Kathode, der linke die Anode. Die Kathode besteht aus einem Träger *A* aus Gusseisen oder

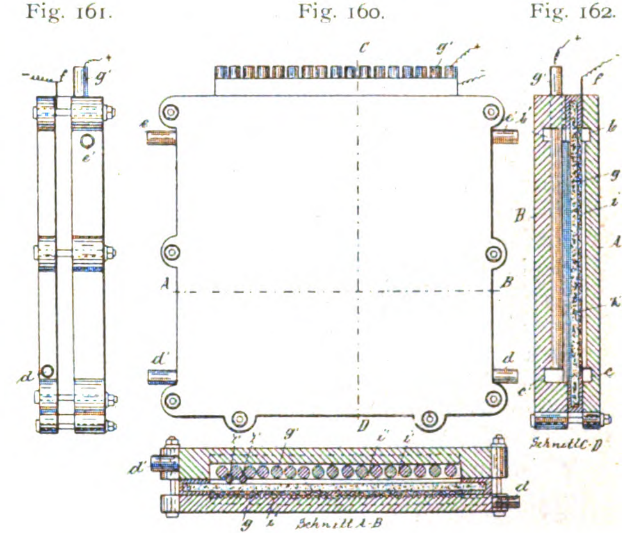

Fig. 161. Fig. 160. Fig. 162.

Fig. 163.

Steinzeug mit unterem Kanal *c*, oberem Kanal *b* und Auskehlungen *i*, die Elektrode *g* besteht aus einem eisernen Drahtnetz, dessen oberer Teil an eine Kupferplatte *f* gelötet ist. Die Kupferplatte ist mit dem negativen Pol verbunden. Die in Fig. 160 sichtbare Tubulierung *d* dient zum Eintritt der Kathodenflüssigkeiten (Chlornatriumlösung) und Tubulierung *e* zum Austritt des Wasserstoffes und der elektrolysierten, Natriumhydrat enthaltenden Chlornatriumlösung. Das positive Elektrodensystem besteht in gleicher Weise aus dem Elektrodenträger *B* aus Holz oder Steinzeug, oder irgend einem anderen, dem Chlor widerstehenden Material, wie z. B. emailliertem Gusseisen, ebonitiertem Eisen u. s. w. Die Kohlenstäbe *g'* dienen als Elektroden, sie gehen oben durch den Trägerrahmen hindurch und erhalten dort die positive Verbindung.

Kanal *c'* dient zum Eintritt der Chlornatriumlösung, und Kanal *b'* zur Sammlung derselben Lösung nach Durchgang durch die aktive Zone. Tubulierung *e'* dient zur Ableitung der Gase

und Anodenflüssigkeiten (Chlor und Chlornatriumlösung). Um die Aushöhlungen *i'* (Fig. 163) besser zu füllen — dies ist eine Hauptbedingung, um gute Ausbeute zu erhalten —, füllt man sie mit Kohlenstäben *z'*, die nicht ganz bis oben im Rahmen reichen; sie werden dann durch das Diaphragma leicht gegen die Kohlen *g'* gedrückt und wirken dann ebenfalls als Elektrode. Diese Kohlenstäbe *z'* können durch zerbrochene Kohlenstabstücke, z. B. Lichtkohlenstücke, gebildet sein.

In einem auf diese Weise erhaltenen Elektrolysator ist so wenig Flüssigkeit wie möglich enthalten, und das ist eine Hauptbedingung, um eine relativ schnelle Cirkulation im Elektrolysator zu erzielen, und nur durch grosse Geschwindigkeit der Cirkulation der Flüssigkeit von unten nach oben erreicht man, dass die Gaspartikel leicht von der Elektrode abgehen und so kein Hindernis für den Durchgang der Elektrizität verursachen. Ein weiterer Vorzug ist der, dass der Apparat billig ist, und das wird erreicht durch unseren Apparat, bei welchem man sehr grosse Elektrodenfläche bei wenig Kosten erhalten kann, besonders wenn man Holz und Gusseisen als Träger benutzt. Das Diaphragma ist gewöhnlich aus besonders präparierter Asbestpappe und Asbesttuch hergestellt; diese Diaphragmen lassen sich nicht zertrümmern, noch zerreissen, da sie auf ihrer ganzen Oberfläche beiderseits durch die Elektrode selbst gehalten werden.

Unser Apparat verbindet also in praktischer Weise mit der Billigkeit den wesentlichen Vorzug, dass die Elektroden einander möglichst nahe angeordnet sind, und eine sehr schnelle und gleichmässige Cirkulation über die ganze Oberfläche der Elektroden im Sinne der Gasausströmungen erzielt wird; dabei ist noch der Vorteil erreicht, dass die Diaphragmen durch etwaige Flüssigkeitsstösse nicht zerreissen können, indem dieselben beiderseits durch die Elektrode selbst gehalten werden.

Selbstverständlich können, wie die Fig. 156 und 159 zeigen, die Elektrodenträger doppelseitig wirken, und man kann so zusammengesetzte Elektrolysatoren erhalten, die sehr wenig Platz einnehmen und doch äusserst grosse Elektrodenoberfläche besitzen.

Aus diesen Elektroden können Elektrolysatoren für die Elektrolyse jeder Lösung zusammengestellt werden, so lange keine Ausscheidung fester Körper stattfindet. (D. R.-P. Nr. 114391 vom 20. Juli 1899.) B.

Nach einem Verfahren von Leede zur Herstellung von **Calciumcarbid** (D. R.-P. Nr. 113674 vom 5. Januar 1898) soll der zur Carbidgewinnung erforderliche Kalk oder Kalkstein mit schweren Kohlewasserstoffen, wie Pech, Asphalt und dergl. gemischt, briquettiert und verkokt werden, um im elektrischen Ofen auf Carbid verschmolzen zu werden. B.

Macé beschreibt in der deutschen Patentschrift Nr. 112988 vom 7. Mai 1899 ein ganz undurchführbares Verfahren zur Herstellung von **manganhaltigem Calciumcarbid.** Wir verweisen Interessenten auf die Patentschrift. B.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 781. Harperath, Prof. Dr. L., an der Universität Cordoba, Argentinien, Casilla 23.

„ 782. König, Professor Dr. Walter, Greifswald, Bismarckstrasse.

„ 783. Elsner, Julius, Direktor der Kontinentalen Hochofengesellschaft, Dortmund.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 17. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 727. Schröder, Johann, Bergingenieur, Professor der Chemie am Kaiserl. Berginstitut, St. Petersburg; durch Wl. Kistiakowsky.

Adressenänderung.

Nr. 599. Pauli, jetzt: Ingenieur der Metallurgischen Gesellschaft Frankfurt a. M., Junghofstr. 14a.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 28. 10. Januar 1901. VII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber einige zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbindungen. P. Walden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 372—377 (1900). Verf. hat vor längerer Zeit einige Cyandoppelsalze dargestellt und die Leitfähigkeiten derselben gemessen, um die Frage zu entscheiden, ob er es mit Molekular- oder mit Atomverbindungen zu thun habe. Es zeigte sich, dass die Natrium-, resp. Kaliumsalze sämtlicher in folgender Tabelle stehenden Säuren dem Ostwaldschen Valenzgesetz gehorchen. Die Tabelle enthält die Werte für $\mu_{1024} - \mu_{32}$ (Δ) und die Wanderungsgeschwindigkeiten für die Anionen, berechnet aus der Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung mit dem Werte für $K = 70,6$ und $Na = 49,2$:

	Δ	Wand.-Geschw.
Kaliumsilbercyanid $KAg(CN)_2$	12,3	47,9,
Kaliumquecksilbercyanid $^1/_2 K_2Hg(CN)_4$	21,7	70,2,
Kaliumzinkcyanid $^1/_2 K_2Zn(CN)_4$	14,9	67,8,
Kaliumcadmiumcyanid $^1/_2 K_2Cd(CN)_4$	15,1	60,5,
Nitroprussidnatrium $^1/_2 [Na_2Fe(CN)_5 NO + 2 H_2O]$	17,2	66,1,
Kaliumnickelcyanür $^1/_2 [K_2Ni(CN)_4 + H_2O]$	20,4	82,
Kaliumplatinsulfocyanid $^1/_2 K_2Pt(CNS)_6$	17,2	53,4,
Kaliumkobalticyanid $^1/_3 K_3Co(CN)_6$	29,9	88,8.

Verf. bemerkt zu der Schumannschen Arbeit über Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak, dass er tertiäre und sekundäre Amine untersucht und gefunden habe, dass auch tertiäre Basen $N \begin{matrix} / R_1 \\ -R_3 \\ \backslash R_3 \end{matrix}$ mit Schwefeldioxyd sich verbinden, bezw. in flüssigem SO_2 beträchtliche Leitfähigkeit haben.

H. D.

METALLE.

Le Verrier will nach folgendem Verfahren die Abscheidung reinen **Nickels aus Nickelstein** in einer Operation durch Elektrolyse in einem neutralen, oxydierenden Bade ausführen. Während als Elektrolyt die zehnprozentige Lösung eines Nickeldoppelsalzes, z. B. Nickel-Ammoniumchlorid unter Zusatz von 5% Natriumchlorid, angewendet werden soll, empfiehlt der Erfinder, von Zeit zu Zeit etwas Alkali- oder Erdalkali-Hypochlorit zuzusetzen, um etwa noch vorhandenes Eisenoxydul stets zu Oxyd zu oxydieren.

Es ist bekannt, dass Eisenoxydul leichter löslich ist als Eisenoxyd; bei elektrolytischen Prozessen löst sich deshalb, wenn das Bad sauer ist, stets Oxydul auf und reichert die Flüssigkeit an, und schliesslich schlägt sich an der Kathode Eisen nieder.

Dies wird eben durch das neue Verfahren verhindert, indem der Zusatz von Hypochloriten oder anderen Oxydationsmitteln dafür Sorge trägt, dass alles Eisen stets nur in Form von Oxyd (Fe_2O_3) enthalten ist.

Die nötige Menge des zuzusetzenden Oxydationsmittels erfährt man dadurch, dass man ab und zu eine Probe der klaren Flüssigkeit ansäuert und mit Kaliumpermanganat versetzt; wird dieses entfärbt, so ist noch Oxydul vorhanden, und man hat noch Oxydationsmittel zuzusetzen.

Bei diesem Verfahren gelingt es, alles Eisen in Form von gelbem Oxydhydrat auszufällen, während das Nickel sich rein an der Kathode abscheidet.

Ein Ueberschuss von Hypochlorit ist zu vermeiden, da sonst Nickel als Ni_2O_3 mitgerissen wird; dies erkennt man daran, dass der Eisenniederschlag schwarz, anstatt gelb gefärbt ist.

Es wird also bei vorliegendem Verfahren stets in neutralem oder schwach basischem Bade gearbeitet, und hierin liegt der Hauptvorteil gegenüber allen bisherigen Methoden.

Die Oxydation kann auch in der Weise erfolgen, dass man Luft durch die Flüssigkeit bläst; auch kann man, um der Peroxydation sicher zu sein, etwas Chlorkalk zufügen.

Als Elektrolyten können auch andere Lösungen, z. B. das Doppelsalz Nickel-Ammoniumsulfat, in Anwendung kommen. In diesem Falle muss als Oxydationsmittel ein Salz zugesetzt werden, welches keine unlöslichen Sulfate bildet; geeignet ist hierfür z. B. Natriumhypochlorit.

Je nachdem der Elektrolyt basisch oder sauer wird, wird durch Zusatz von wenig Säure, bezw. Ammoniak oder Soda der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt.

Zur Erzielung guter Resultate unterwirft man die Flüssigkeit einer kontinuierlichen Cirkulation, indem man sie von Zeit zu Zeit ablässt und filtriert. Die Form des Gefässes ist so zu wählen, dass der Eisenniederschlag sich gut absetzen kann.

Man arbeitet zweckmässig mit einem Strome von zwei Volt bei einer Stromdichte von 100 Amp. pro Quadratmeter Kathodenfläche.

Ist die Intensität zu gross, so schlägt sich leicht Nickelperoxyd nieder.

Der Prozess dient in erster Linie zur Trennung von Nickel und Eisen; ist auch Kupfer zugegen, so schlägt dieses sich an der Kathode zugleich mit dem Nickel nieder.

Zur Trennung elektrolysiert man bei Gegenwart von Kupfer ebenso, wie beschrieben, nur dass man die Stromintensität steigert und mehr Hypochlorit zugiebt. Das Kupfer geht dann an die Kathode, Nickel und Eisen fallen als Oxyde aus.

Enthalten die Rohspeisen Schwefel, so bleibt dieser ungelöst, etwas Schwefel kann als Schwefelsäure in Lösung gehen; dies ändert jedoch am Verfahren nichts. Nur bei grossen Mengen von Schwefel würde die Leitfähigkeit stark beeinträchtigt werden, weshalb man dann zweckmässig die Speisen vorher entschwefelt. B.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit seines durch D. R.-P. Nr. 76047 geschützten **Apparates zur Elektrolyse von Salzlösungen** hat Hargreaves demselben nach der deutschen Patentschrift Nr. 113055 vom 19. Januar 1899 folgende Einrichtung gegeben. In dem Kathodenraum *a* ist eine Reihe von Streifen *b* aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Metall derart angeordnet, dass sie von der Wandplatte *c* nach der Kathode *d* zu abwärts geneigt sind. Diese Streifen veranlassen den kondensierten Dampf oder die sonstige im Kathodenraume gebildete Flüssigkeit, nach der Oberfläche der Kathode zu fliessen und das Alkali, sobald es auf dieser Oberfläche der Kathode und des Diaphragmas gebildet ist, vollständig und äusserst schnell fortzuwaschen. Um diese schrägen Streifen an der Wandplatte in ihrer Lage zu halten, werden sie in Kitt oder Cement *e* eingebettet, welcher ausserdem als Wärmenichtleiter dient und so Wärmeverlust aus der Zelle verhindert. Die schrägen Streifen *b* dienen auch dazu, die Kathode *d* in dichter Berührung mit dem Diaphragma zu halten. Die unteren Kanten *i* dieser schrägen Streifen sind mit geeigneten Auszahnungen oder Oeffnungen versehen, damit der Dampf und die Gase freien Durchtritt zur Oberfläche der Kathode haben. Mit Hilfe der Injektoren *kk* wird Kohlensäuregas und Dampf in die Kathodenräume *aa* eingeführt.

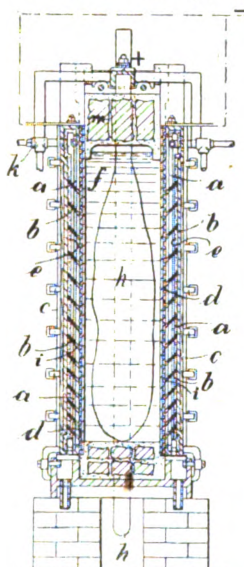


Fig. 165.

Die angereicherte Salzlösung tritt durch Rohr *g* unten in die Anodenkammer *f*; die ausgebrauchte Lösung geht mit dem Chlor durch ein Rohr *h*, welches bis an den Flüssigkeitsspiegel reicht, von dem Anodenraume nach einem Behälter, wo das Gas von der Flüssigkeit getrennt und diese wieder mit Salz angereichert wird (Fig. 165 und 166).

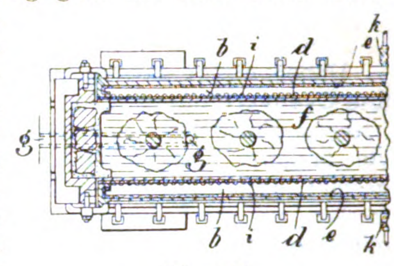


Fig. 166.

Um die Berührung zwischen der Kathode und dem Diaphragma vollständiger zu gestalten, kann die Drahtnetzkathode gewalzt werden, so dass die vorspringenden Drahtteile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden (vergl. Patentschrift 109485). B.

Zur Herstellung von **Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff** wird nach Pataky (D. R.-P. Nr. 114219 vom 22. August 1899) ein Apparatsystem aus Thon, das sich in einem zum Heizen und Kühlen eingerichteten Wasserbade befindet, mit grob pulverisierter Holzkohle beschickt und in dieses dann gleichzeitig Chlor und Wasserstoff in molekularen Mengen oder unter Vorwalten von Wasserstoff eingeführt.

Auf der Oberfläche der Kohle verbindet sich dann das Chlor und das Wasserstoffgas zu Salzsäuregas, das durch die Kohle absorbiert wird. Im Anfang ist es vorteilhaft, den Apparat durch das Wasserbad etwas anzuwärmen. Später, wenn die Salzsäurebildung lebhafter im Gange ist, erübrigt sich diese Erwärmung, ja bei sehr lebhafter Entwickelung ist es sogar angezeigt, durch das Wasserbad den Apparat zeitweilig zu kühlen. Sobald das Maximum der Absorption der Salzsäure durch die Kohle erreicht ist, wird durch die weitere Bildung von Salzsäuregas aus neu eingeführtem Chlor und Wasserstoff die gebundene Salzsäure in dem Maasse von der Kohle abgegeben, als sich neue Salzsäure bildet. Es findet so eine regelmässige Entwicklung von Salzsäure statt, und wenn hierbei Chlor und Wasserstoff im genauen molekularen Verhältnis, oder vorsichtshalber Wasserstoff in etwas überwiegender Menge zugeführt wird, so erhält man chemisch reine, vor allem chlorfreie Salzsäure als direktes Vereinigungsprodukt von Chlor und Wasserstoff. Das so gebildete Salzsäuregas wird dann in Wasser aufgefangen und in üblicher Art weiter verwendet. B.

NEUE BÜCHER.

Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers. Von Professor Dr. Richard Lorenz. Halle a. S., Verlag von Wilhelm Knapp. 1901. VI u. 40 Seiten. Preis 2 Mk.

Der in der letzten Hauptversammlung in Zürich (siehe Heft 17 dieses Jahrganges) gehaltene Vortrag gleichen Titels liegt nunmehr mit einer grossen Reihe von Anmerkungen vor, die seinen Umfang etwa vervierfachen. Diese enthalten eine grosse Zahl von ausführlichen Belegen der im Text angezogenen Thatsachen, die einerseits zeigen, wie grosse wissenschaftliche und wirtschaftliche Bedeutung anorganische Chemie und Elektrochemie beanspruchen dürfen, und wie wenig im Vergleich dazu und zu anderen Ländern bei uns von der Unterrichtsverwaltung für diese Wissenszweige geschieht. Als Anhang ist eine „Denkschrift über den Zustand der anorganischen Chemie in Preussen und Deutschland 1897" angefügt, die etwa im Sinne der Hittorfschen Ausführungen auf der Göttinger Hauptversammlung (diese Zeitschr. **6**, 27) die Förderung der anorganischen Chemie fordert. Wenn man auch hier dem Verfasser in den meisten Ausführungen vollkommen zustimmen wird, so beruht doch der Passus auf S. 38 über die beginnende Organisation des anorganischen Unterrichts auf recht mangelhaften Informationen, denn weder stimmt es, dass den Abteilungsvorstehern eine Selbständigkeit gewährleistet ist, noch auch lässt sich behaupten, dass die Stellen der Abteilungsvorsteher im Sinne des Verf. sachlich, d. h. mit speziellen Vertretern der anorganisch- oder physikalisch-chemischen Disciplin besetzt würden; dies ist mindestens bei der Hälfte der Stellen nicht der Fall, da die Besetzung nach dem maassgebenden Vorschlage des Laboratoriumsdirektors erfolgt. Diesem letzteren, nicht aber der Einrichtung, gebührt also der Dank in den Fällen, wo die Wahl und Stellung des Abteilungsvorstehers die Förderung anorganischer Studien bewirkt. R. A.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 114: **Briefe über tierische Elektrizität.** Von Alessandro Volta. 1792. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann. 1900. 162 S., geb. 2,50 Mk.

Die grosse Entdeckung Galvanis ist bekanntlich von Volta aus der physiologischen Schale herausgeschält worden und durch seine unermüdliche und geniale Bearbeitung, durch das Umpflanzen vom physiologischen auf den physikalischen Boden zu dem gemacht worden, als was wir sie heute bewundern, zu der folgenreichsten Entdeckung der letzten Jahrhunderte. Volta hat diesen Prozess in sich selbst mit durchgemacht, er stand zuerst ganz auf dem Boden Galvanis Ansichten, dass man es hier mit einer rein physiologischen Erscheinung zu thun habe, um nach und nach in rastloser Experimentalarbeit bis zu der Erfindung seiner Säule geführt zu werden. Man kann sich kaum etwas Interessanteres und Lehrreicheres denken, als diesen Umschwung chronologisch an den Aufzeichnungen Voltas zu verfolgen, und dann weiter zu verfolgen, wie derselbe grosse Forscher sich in einen der verhängnisvollsten Irrtümer hineinarbeitete, die es auf dem Gebiete der Elektrizität gegeben hat, ein Irrtum, der durch den Einfluss Voltas so tief Wurzel in der wissenschaftlichen Welt fasste, dass es der Arbeit von einem halben Jahrhundert bedurfte, um ihn unschädlich zu machen. Volta ist der Begründer der Kontakttheorie, die den Sitz der elektromotorischen Kraft seiner Säule an die Berührungsstelle der Metalle untereinander verlegt, und er hat an dieser Theorie mit einem gewissen Eigensinn festgehalten, wenn auch in seinen letzten Arbeiten stellenweise der Gedanke durchklingt, dass er sich geirrt haben könnte; aber ausgesprochen hat er diesen Gedanken nicht. — Volta hat seine geistige Arbeit nach damaliger Sitte in Briefen an Zeitgenossen niedergelegt, die zwar den Vorteil der Lebendigkeit der Darstellung, dafür aber den Nachteil litterarischer Verstreuung und der Unübersichtlichkeit haben. Dass sie in dem vorliegenden Bande gesammelt und so leichter zugänglich gemacht sind, ist mit Freude zu begrüssen.

H. D.

DR. KARL HOEPFNER †.

Am 14. Dezember starb in Denver (Colorado) in den Vereinigten Staaten nach kurzem, aber schwerem Krankenlager der durch seine zahlreichen Erfindungen auf dem Gebiete der Elektrochemie wohlbekannte Dr. Karl Hoepfner aus Frankfurt a. M. Schon in jungen Jahren widmete er sein Leben und Bestreben der Elektrochemie, als diese sich noch in dem allerersten Stadium der Entwicklung befand. Er war dazu berufen, diesem Zweige der Technik ganz hervorragende Dienste zu leisten, nach vielen Richtungen hin durch seine Entdeckungen und Erfindungen bahnbrechend zu wirken, von denen er manchen auch nach vieljährigem Kampf zu siegreicher Einführung in die Technik verholfen hat. Man kann wohl sagen, dass mit ihm weitaus der bedeutendste technische Elektrochemiker der Jetztzeit dahingegangen ist. Eigenartig wie sein Wirken, ist auch sein ganzer Lebensgang gewesen.

Geboren am 8. Februar 1857 in Friedrichs-Lohra am Harz, bezog Hoepfner nach Absolvierung des Gymnasiums zunächst als Student der Medizin die Pepinière in Berlin, wandte sich aber schon nach einem halben Jahre dem Studium der Geologie, Mineralogie, Physik und Chemie zu. Schon während seiner Studienzeit zog es ihn mächtig nach dem dunklen Erdteil, und dieser Drang verminderte sich auch nicht, trotzdem sein älterer Bruder Wilhelm an der afrikanischen Küste eine Beute des Fiebers geworden war. So trat dann Hoepfner schon bald nach seiner Promotion im Jahre 1882 auf Veranlassung der Reichsregierung

seine erste Forschungsreise nach Südwestafrika an, um die Gebiete zwischen Mossamedes und Walfischbay geologisch und mineralogisch zu untersuchen. Er fand dort nicht nur mehrere sehr reiche Erzvorkommen — von denen namentlich die Otavi-Mine in letzterer Zeit viel von sich reden macht —, sondern knüpfte auch sehr wertvolle Beziehungen zu den eingeborenen Häuptlingen an. Und gleichzeitig entstand schon während dieser Reise seine erste Erfindung, durch elektrolytische Zerlegung von Kochsalz oder Chlorkalium Chlor zu erzeugen und mittels dessen die Metalle, namentlich auch das dort in den Gesteinen vielfach in feinverteiltem Zustande vorkommende Gold aus den Erzen zu extrahieren und zu gewinnen.

Gleich nach seiner Rückkehr 1883 meldete Hoepfner sein Verfahren zum Patent an, dessen praktischer Ausarbeitung und Einführung in die Technik er sich freilich vorab nicht widmen konnte, da er schon 1884 seine zweite afrikanische Reise antrat. Immerhin verdient es hervorgehoben zu werden, dass ein Duisburger Consortium damals die technische Ausarbeitung und Verwertung der Hoepfnerschen Erfindung übernahm. So gaben Hoepfners Arbeiten den Anstoss zu einer Entwicklung, die schliesslich die Veranlassung zu der Gründung der elektrolytischen Fabrik in Griesheim und späterhin der Gesellschaft „Elektron" wurde.

Einstweilen konnte aber Hoepfner an diesen Arbeiten keinen besonders hervorragenden Anteil nehmen; denn mittlerweile hatte Lüderitz das Territorium von Angra Pequena gekauft und Fürst Bismarck sich daraufhin entschlossen, eine weitausschauende Kolonialpolitik zu beginnen.

Es war Hoepfner, der Lüderitz' Aufmerksamkeit auf die nördlich von Gross Namaqualand gelegenen Gebiete, namentlich Herero- und Ovamboland lenkte, und ihn dazu veranlasste, im Einverständnis mit der Reichsregierung eine grosse Expedition zwecks Erwerbung jener Ländergebiete dorthin zu schicken. Diese unter Hoepfners Leitung stehende Expedition, an der auch der Unterzeichnete teilnahm, ging im Mai 1884 auf der Korvette „Elisabeth" nach Südafrika ab. Es wurde erst Angra Pequena, dann Walfischbay angelaufen und in langwierigen Verhandlungen mit den eingeborenen Häuptlingen, an denen später auch Dr. Nachtigall teilnahm, das erworben, was wir heute als unsere Kolonie „Deutsch-Südwestafrika" bezeichnen. Und dass wir diese Gebiete, welche etwa ein und ein halb mal so gross sind wie Deutschland, besitzen, ist nicht zum mindesten der Initiative Hoepfners zu verdanken.

Anfang 1885 kehrte Hoepfner nach Deutschland zurück und begab sich nun energisch an die Ausarbeitung seines Verfahrens. Ende 1885 und Anfang 1886 wurden auf den Kaliwerken zu Aschersleben die ersten Versuche in grossem Maassstabe gemacht, und zwar handelte es sich hier um die elektrolytische Gewinnung der nur $^1/_{10}$% betragenden geringen Brommengen, welche in den Endlaugen der dortigen Chlorkaliumfabrikation enthalten und bis dahin unbenutzt fortgelaufen waren.

Noch im Laufe des Jahres 1886 wurden dann in Köln a. Rh. und namentlich in Düren in der grossen Papierfabrik von Felix Heinrich Schöller & Söhne die ersten Versuche zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor aus Kochsalz begonnen. Aber Hoepfners weitschauender Blick bemerkte schon damals, dass bei der Elektrolyse der Chloride der Schwermetalle ein weit besseres pekuniäres Ergebnis zu erzielen sei, als bei derjenigen von Chlornatrium oder Chlorkalium. Und diese Erkenntnis drängte ihn auf die Gewinnung der Schwermetalle direkt aus ihren Erzen.

Schon im Jahre 1887 entstand sein neues Verfahren der Kupfergewinnung direkt aus den Erzen mittels Auslaugung derselben durch eine starke Lösung von Kupferchlorid und nachfolgende Elektrolyse der Lauge, ein Verfahren, das unter der kurzen Bezeichnung „Hoepfnersches Chlorür-Verfahren" weltbekannt geworden ist. Und als in demselben Jahre Werner Siemens sein unter dem Namen „Siemenssches Sulfat-Verfahren" ebenfalls allgemein bekanntes Verfahren der Kupfergewinnung zum Patent anmeldete, zeigte es sich, dass dieses mit bereits bestehenden Patenten Hoepfners ernstlich kollidierte. Statt sich zu streiten, zogen beide Parteien es vor, sich zu vereinigen und ihre Erfindungen gemeinsam auszubeuten, zu welchem Behufe Hoepfner als Leiter der elektrolytischen Abteilung bei Siemens eintrat. Leider währte dieses Verhältnis nur wenig länger als $1^1/_2$ Jahr, dann trat Hoepfner wieder aus, inzwischen war aber gleichzeitig durch ihn und Werner Siemens ein bedeutungsvolles Verfahren entdeckt worden: die Auslaugung fein verteilten Goldes aus dem gemahlenen Gestein durch eine Lösung von Cyankalium, ein Verfahren, das nachmals seine schönsten Triumphe in Transvaal am Rand feierte. Mit verdoppelter Energie warf sich Hoepfner nach seiner Trennung von Siemens auf die praktische Ausarbeitung seines Kupferverfahrens; es gelang ihm auch bald, eine Gesellschaft zu stande zu bringen, welche in Schwarzenberg in Schlesien eine grössere Anlage baute, die aber, kaum in Betrieb gekommen, schon wieder geschlossen werden musste, weil der Hauptbeteiligte plötzlich starb. Eine andere kleine Anlage bei Siegen kam überhaupt nicht in Betrieb, weil die Unternehmer aus Mangel an Mitteln vorher Bankrott machten.

Des weiteren erfand Hoepfner eine gegen Säure und Chlor haltbare Membran von ausserordentlich geringem elektrischen Widerstande, die dann wieder ihrerseits ihn in Stand setzte, an die elektrolytische Zerlegung der Salzsäure heranzugehen, die er auch in zwei grösseren Anlagen in der Chemischen Fabrik Buckau bei Magdeburg und in der Papierfabrik Cröllwitz bei Halle a. S. als praktisch durchführbar und lukrativ demonstrierte.

Gleichzeitig hatte Hoepfner aber auch das Problem der Gewinnung von Zink durch Zerlegung von Chlorzinklösung in Angriff genommen; es gelang ihm diese Frage nicht nur zu lösen, sondern auch die Ursachen herauszufinden, welche die bisherigen Versuche anderer Forscher auf diesem Gebiete hatten misslingen lassen.



Schon Ende 1892 hatte er so befriedigende Resultate zu verzeichnen, dass er in einer kleinen Versuchsanstalt in Eiserfeld bei Siegen sein Verfahren in technischem Maassstabe vorführen konnte mit solchem Erfolge, dass ein Consortium sich zur Uebernahme desselben bildete und zunächst in Fürfurt an der Lahn, bei Weilburg, eine in grossem Maassstabe angelegte Versuchsstation errichtete, in der alle Details eingehend studiert und durchgearbeitet werden sollten.

Hier sah 1894 Dr. Ludwig Mond das noch erst im Anfangsstadium der Entwicklung befindliche Verfahren, das ihm so gefiel, dass er sich zur Einführung desselben auf den Werken von Brunner, Mond & Co. (Northwich, Cheshire), bekanntlich der grössten Sodafabrik der Welt, entschied. Im Jahre 1897 arbeitete dort bereits eine 400 PS-Anlage, und zwar mit solchem Erfolge, dass im Frühjahre 1898 die Vergrösserung derselben auf 1200 PS beschlossen und inzwischen durchgeführt wurde. Dr. Heinrich von Miller, der bekannte Wiener Industrielle, sah das Hoepfnersche Verfahren in Fürfurt und Northwich arbeiten und entschloss sich gleichfalls zur Einführung desselben auf seinen Werken. (Erste österreichische Sodafabrik in Hruschau bei Oderberg.)

Heute unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass die Frage der elektrolytischen Zinkgewinnung durch Hoepfner in praktischer und rationeller Weise gelöst ist.

Kaum aber waren hier die Hauptschwierigkeiten überwunden und der Erfolg seines Verfahrens im Prinzip gesichert, so warf Hoepfner sich mit verdoppeltem Eifer auf die elektrolytische Nickelgewinnung, namentlich aus neucaledonischen Nickelerzen und canadischer Kupfer-Nickel-Matte. Auch hier führten seine Versuche zu einem rationellen Verfahren, so dass schon Ende 1893 an die Errichtung einer grösseren Versuchsanlage in Weidenau bei Siegen herangegangen werden konnte, aus der sich dann 1897 die „Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft" entwickelte, deren erste Anlage in Papenburg seit Jahresfrist in Betrieb ist und nach Hoepfnerschem Verfahren Elekrolytkupfer und Elektrolytnickel herstellt.

Im Jahre 1899 gründete Hoepfner dann noch in Hamilton (Ontario), Canada, die „The Hoepfner Refining Company", welche sowohl Nickel und Kupfer, wie auch Zink nach seinem Verfahren herzustellen beabsichtigte. Hoepfner übernahm selbst die technische Leitung dieses Unternehmens, das ihn oft und für längere Zeit aus Europa — wo er seit 1897 in Frankfurt a. M. seinen Wohnsitz genommen hatte — weg und nach Canada rief. So war er auch Ende Oktober wieder nach Hamilton gefahren mit dem Versprechen, im Januar 1901 nach Deutschland zurückzukehren. Es hat nicht sollen sein!

In Denver (Colorado), wohin der Unermüdliche gereist war, um in jenem Silberdistrikt die elektrolytische Gewinnung des Silbers direkt aus seinen Erzen zu betreiben, wurde er Anfang Dezember vom Typhus ergriffen, dem er trotz der grössten Bemühungen der ihn behandelnden Aerzte nach wenigen Tagen zum Opfer fiel.

Er ist dahin gegangen in der Blüte seiner Kraft, im 44. Lebensjahr, herausgerissen aus einer unverminderten schöpferischen Thätigkeit und zu einer Zeit, wo er gerade anfing, die Früchte seiner rastlosen 17jährigen elektrolytischen Thätigkeit endlich zu geniessen.

Wie alle genialen Geister besass auch Hoepfner einen stark ausgeprägten Charakter, in dem sich energischer, zielbewusster Wille mit unglaublicher Zähigkeit paarte; von einer einmal gefassten Idee war er kaum wieder abzubringen und versuchte, trotz vielfacher Misserfolge, von Zeit zu Zeit immer wieder doch noch zum Ziele zu gelangen, wobei seine Beharrlichkeit und Ausdauer häufig genug von Erfolg gekrönt war.

Was Hoepfner geleistet hat, namentlich in Bezug auf Gewinnung von Chlor, Kupfer, Nickel, Silber, Gold, Blei und Zink, das hat seinen Namen in den Annalen der chemischen Technologie und speziell derjenigen der Elektrochemie mit unvergänglichen Lettern eingegraben.

Im persönlichen Umgang war er heiter und liebenswürdig; obwohl nicht verheiratet, verstand er es, im Verein mit seiner Schwester, den ihn besuchenden Freunden den Aufenthalt in seinem stets offenen und gastfreien Hause angenehm und gemütlich zu gestalten. Er selbst sagte oft scherzend: „Ich habe keine Zeit zum Heiraten". Um so bewundernswerter war deshalb seine liebevolle Fürsorge für das Wohl seiner Geschwister, die heute tiefes Leid tragen um ihren teuersten Freund und Berater.

Frankfurt a. M., 25. Dezember 1900.

Dr. Waldemar Belck.

VEREINSNACHRICHTEN.

Ausserordentliche Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft am 15. Dezember 1900 in Berlin, mittags 12 Uhr.

Der Vorsitzende, Herr Prof. Dr. van't Hoff, eröffnet die Sitzung gegen $12^1/_2$ Uhr mit folgenden Worten: Ich habe die Ehre, Sie hier zu begrüssen und Ihnen meinen Dank dafür auszusprechen, dass Sie hier in der Versammlung anwesend sind und dass einige von Ihnen sogar eine weite Reise nicht gescheut haben, um hierher zu kommen. Nun ist aber dieser Hauptversammlung eine Vorstandssitzung vorangegangen, die um 9 Uhr begonnen hat und die noch nicht ganz beendet ist, da sehr eingehende Verhandlungen erforderlich waren. Ich möchte daher die Herren höflichst bitten, noch ein bischen Geduld zu haben, und möchte die



Sitzung noch um eine halbe Stunde vertagen. Es thut mir ausserordentlich leid.

Gegen $1^1/_2$ Uhr wird die Sitzung wieder eröffnet.

Vorsitzender: Meine Herren! Ich eröffne jetzt zum zweiten Male die Hauptversammlung und möchte mitteilen, dass der Grund, der uns dazu veranlasst hat, diese ausserordentliche Hauptversammlung einzuberufen, darin liegt, dass wir jetzt in der Zeitschriften-Angelegenheit einen bedeutenden Schritt vorhaben und dass wir von der Hauptversammlung die Vollmacht haben möchten, weiter durch den Vorstand die Sache zum endgültigen Abschluss bringen zu dürfen.

Bevor ich auf die Zeitschriften-Angelegenheit etwas ausführlicher eingehe, möchte ich mitteilen, dass die nächste Hauptversammlung in Freiburg i. Br. stattfinden wird. Es ist vielleicht wünschenswert, dass dies schon jetzt bekannt gegeben wird. Nach Verhandlungen mit den dortigen Notorietäten wird es am besten passen, dass vom 17. bis 20. April die nächste Hauptversammlung in Freiburg stattfindet.

Nun zur Sache selbst. Die Herren werden sich erinnern, dass vor etwa einem Jahre, im Mai 1899, von der Gesellschaft eine grössere Kommission eingesetzt wurde, um die Zeitschriften-Angelegenheit im Sinne eines grösseren Einflusses der Gesellschaft zu regeln. Diese grössere Zeitschriften-Kommission ist inzwischen thätig geworden, und ich werde nun die Details der sehr zeitraubenden, mühsamen und nicht immer leichten Verhandlungen fortlassen und nur betonen, dass wir besonders der Mitwirkung der Herren Dr. Marquart, Wilke und Wagner dabei viel verdanken. Das Resultat dieser Verhandlungen liegt nun vor, erstens in Form eines sehr entgegenkommenden Anerbietens von Prof. Borchers, der uns seinen Anteil, sein Eigentumsrecht an der Zeitschrift zur Verfügung stellt gegen Zahlung einer Summe von 15000 Mk., wovon im Januar n. J. 7500 Mk., also die Hälfte, auszuzahlen sind, während dann drei Summen von je 2500 Mk. am 1. Januar 1902, 1903 und 1904 von der Gesellschaft auszuzahlen sind. Wir haben dann mit dem Schatzmeister die finanzielle Lage der Gesellschaft beurteilt, und der Schatzmeister, der leider durch Krankheit verhindert ist, hier persönlich anwesend zu sein, teilt uns mit, dass die Gesellschaft in der Lage ist, dieses allerdings grosse Opfer zu bringen. Die Summe, die direkt ausgezahlt werden soll, 7500 Mk., wäre vorhanden. Um uns das weitere zu beschaffen, ist im engeren Kreise ein Rundschreiben versandt worden, und es ist in erfreulicher Weise von verschiedenen Seiten zwar nicht dasjenige, was notwendig ist, aber doch so viel zur Verfügung gestellt, dass wir es wagen können. Also das Urteil des Schatzmeisters geht dahin, dass wir in finanzieller Hinsicht auf diese Bedingungen eingehen können.

Es ist aber noch eine zweite Bedingung von Herrn Prof. Borchers gestellt, die dahin geht, dass wir uns auch mit Herrn Knapp zu verständigen haben. Also es lag eine zweite Aufgabe vor, und diese Aufgabe ist dahin erledigt, dass jetzt ein Vertragsentwurf zu stande gekommen ist, der den Mitgliedern der Zeitschriften-Kommission auch zugesandt worden ist. Der Vertragsentwurf ist von Herrn Knapp im grossen und ganzen genehmigt. Es sind nur einzelne ganz untergeordnete, redaktionelle Aenderungen eventuell anzubringen, woraus sich aber wohl keine Schwierigkeiten ergeben werden. Wir können also sagen, dass auch die zweite Bedingung, das Einvernehmen mit Herrn Knapp, erfüllt ist.

Dann in dritter Linie habe ich zu berichten, dass die Gesellschaft nunmehr, wo sie wahrscheinlich ein Miteigentum zu 50% an der Zeitschrift bekommen wird, sich auch — vorläufig allerdings — nach einem Redakteur oder nach einem Leiter umzusehen hätte. Wir haben uns das so gedacht, dass von dem Augenblick an, wo wir die Zeitschrift in Miteigentum bekommen, auch unser Wunsch, einen grösseren Einfluss auszuüben, dahin erledigt wird, dass von der Gesellschaft ein Ausschuss gewählt wird, und dass der neue Redakteur in wichtigen Fragen mit dem Ausschuss zusammenwirken wird. Nun hat sich, ganz vorläufig, ein Ausschuss gebildet — das war aber nur improvisiert, einen anderen Weg gab es nicht, weil vorläufig gehandelt werden musste —, und dieser Ausschuss hat sich auf die Person von Prof. Abegg geeinigt. Ich habe also die Verhandlungen mit Prof. Abegg eingeleitet. Wesentlich dabei war, dass auch ihm der Vertragsentwurf mit Herrn Knapp bekannt wurde, weil über die Rechte und Pflichten des Leiters da in § 8 einiges angegeben ist, und Prof. Abegg hat sich im grossen und ganzen mit diesen Rechten und Pflichten einverstanden erklären können. Nur ein paar Kleinigkeiten sind dabei noch abgeändert worden, aber in einer Weise, dass Herr Prof. Abegg sich damit einverstanden erklärt hat, und auch das Zusammenwirken des Ausschusses mit dem Redakteur hat vorläufig eine befriedigende Form gefunden.

Ich kann also sagen, nach dem letzten Schreiben von Herrn Prof. Abegg — er ist auch hier und kann sich damit weiter einverstanden erklären, wie ich hoffe — dass der Uebernahme der Leitung der Zeitschrift von seiner Seite kein Bedenken im Wege steht. Wie ich aber schon anfangs mitteilte: zum völligen Abschluss ist alles noch nicht gekommen, und so möchte ich die Vollmacht von der Hauptversammlung erbitten, dass auf dieser Basis, die Ihnen jetzt im grossen und ganzen bekannt gegeben worden ist, der Vorstand weiter verhandeln und dann alles zum völligen Abschluss bringen darf.

Herr Dr. Böttinger: Ich möchte nur ergänzend bemerken, meine Herren, dass ich in der Zwischenzeit im Auftrage des Herrn Vorsitzenden mit Herrn Prof. Borchers und mit Herrn Knapp über die Abänderungen und Ergänzungen verhandelt habe, die der Vorstand an den beiden Verträgen vorgenommen zu sehen wünscht, und dass die Vorschläge des Vorstandes von den beiden Herren acceptiert worden sind, so dass die beiden Verträge nunmehr in Ordnung sind. Wir bitten aber doch, dass die Generalversammlung dem Antrage des Herrn ersten Vorsitzenden gemäss beschliesst, nämlich dem



Vorstand, resp. dem Vorsitzenden Vollmacht zu erteilen, dass eventuelle Abänderungen, die sich in den Verträgen noch als wünschenswert herausstellen, im Namen der Gesellschaft vorgenommen werden können.

Vorsitzender: Dann möchte ich fragen: Herr Prof. Abegg, wünschen Sie sich hierüber weiter zu äussern?

Herr Prof. Abegg: Ich möchte mir die Frage gestatten, ob die Sache in Bezug auf meine Person als endgültig betrachtet werden kann, oder ob die Schlussverhandlungen, bei denen mir noch einiges fraglich zu sein scheint, in der nächsten Zusammenkunft erst stattfinden sollen.

Vorsitzender: Ich glaube, dass die Angelegenheit als vollkommen erledigt zu betrachten ist. Wie Sie (zu Herrn Prof. Abegg) mir in Ihrem letzten Schreiben mitteilten, ist ja alles in Ihrem Sinne geregelt. Wir haben nur ein paar ganz untergeordnete Sachen vorzuschlagen, die nicht einmal bindend sind. Ich glaube also, dass alles Ihrem Wunsche entsprechend geregelt ist.

Herr Prof. Dr. Vogel: Meine Herren! Soweit mir aus der Gründungszeit der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft erinnerlich ist, hat damals der Vorstand einen Vertrag mit dem Herrn Verlagsbuchhändler Knapp geschlossen. Es ist rechtlich mindestens anzuzweifeln, ob wir heute berechtigt, oder befugt, oder verpflichtet sind, mit Herrn Prof. Borchers überhaupt in irgend welche Verhandlungen einzutreten bezüglich Abtretung seiner Rechte auf das Eigentum der Zeitschrift.

Meines Erachtens geht uns dieses Verhältnis gar nichts an, denn wir haben nur mit einem Faktor zu rechnen: das ist Herr Verlagsbuchhändler Knapp. Welche Abmachungen zwischen diesen beiden Herren existieren, interessiert die Gesellschaft als solche gar nicht. Daher erscheint es mir nicht richtig, dass überhaupt mit dem Herrn Prof. Borchers bezüglich seiner Rechte an der Zeitschrift irgend welche Verhandlungen angeknüpft werden.

Ueber die Neugestaltung möchte ich mich eines Urteils vorläufig enthalten, aber, wie gesagt, dieser Punkt scheint mir doch rechtlich zu grossen Bedenken Veranlassung zu geben.

Vorsitzender: Ich will darauf antworten, dass wir uns thatsächlich bei der ersten Verhandlung auch auf diesen Standpunkt gestellt haben. Es hat sich aber doch herausgestellt, dass zwischen den Herren Knapp und Borchers ein derartiges Einvernehmen besteht, dass wir nicht mit Herrn Knapp allein verhandeln konnten, ohne auch mit Herrn Borchers zu verhandeln. Der Versuch ist gemacht worden, aber praktisch hat sich das als eine Unmöglichkeit herausgestellt.

Herr Dr. Böttinger: Was Herr Prof. Vogel sagt, ist richtig: Wir haben nur einen Vertrag mit der Firma Knapp gehabt, das war eine Abmachung bezüglich der Benutzung der Zeitschrift. Es hat sich aber als wünschenswert herausgestellt, dass eine derartige Zeitschrift nicht sozusagen von Fremden beherrscht wird, sondern dass wir selbst Herren im eigenen Hause sind. Es trat die Frage an uns heran, eine eigene Zeitschrift zu gründen. Der Vorstand hat aber davon Abstand genommen, im Hinblick auf die ohnehin schon grosse Zahl derartiger Zeitschriften, im Hinblick auf die Thatsache, dass wir dann eine bestehende Zeitschrift als Konkurrenz haben würden, dass das die Interessen der Gesellschaft zersplittern und anstatt einer weiteren Konsolidierung zweifellos das Gegenteil herbeiführen würde.

Bei den Verhandlungen mit Herrn Knapp, die bezweckten, uns einen weitergehenden Einfluss und einen vollen Besitzanteil an der Zeitschrift zu sichern, hat sich dann herausgestellt, dass die Zeitschrift nicht Eigentum des Herrn Knapp allein ist, sondern dass das ein Associationsgeschäft zwischen Herrn Knapp und Herrn Prof. Borchers war. Die alsdann eingeleiteten Verhandlungen führten dahin, dass es im Interesse der Gesellschaft sei, den Anteil von Herrn Prof. Borchers zu erwerben und dann auf Grund dieses dann so erlangten Besitzstandes hinsichtlich des Anteils mit Herrn Knapp eine neue Vereinbarung zu treffen.

Diese ist nun soweit gesichert, dass die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft jederzeit das Recht hat, diese Zeitung zu übernehmen. Sie kann jederzeit voll und ganz Besitzerin der Zeitschrift werden, wenn sie es wünscht. Ein derartiger Wunsch wird aber voraussichtlich für die nächste Zeit nicht entstehen, denn die Gesellschaft hat das erreicht, was sie will. Sie hat bezüglich der Redaktion, bezüglich der Leitung, bezüglich der ganzen Stellung, die die Zeitung einzunehmen hat, den vollen Einfluss und die volle Gewalt — möchte ich sagen — bekommen, die sie in ihrem Interesse für nötig hält.

Im Gegenteil, das Verhältnis mit Herrn Knapp hat den Vorteil, dass das Risiko, soweit es vorhanden ist, geteilt wird, dass die Erfahrungen der Verlagsbuchhandlung uns zu gute kommen, dass die Firma Knapp die weitgehendsten Verpflichtungen eingegangen ist bezüglich der Herausgabe ähnlicher Zeitschriften oder der Beteiligung an solchen Zeitschriften, die unserer Zeitschrift, wenn auch nur teilweise, Konkurrenz machen können. Also die rechtliche Frage, die Herr Prof. Vogel aufwirft, ist nach unserer Anschauung hinfällig. Wir haben darüber juristischen Rat eingeholt. Sie ist auch deswegen schon hinfällig, weil wir nur einen Besitzanteil gekauft haben und sonach jetzt mit Herrn Knapp zusammen das Associationsverhältnis haben, welches früher Herr Knapp und Herr Prof. Borchers hatten.

Herr Prof. Dr. Vogel: Ich glaube wohl, die Situation ist dahin geklärt: Es handelt sich hier nicht um die Entschädigung für einen Anteil, welchen irgend jemand hat, sondern um den Ankauf eines Anteils. Damit bin ich vollkommen einverstanden.

Vorsitzender: Wünscht sonst noch jemand das Wort über diese Angelegenheit?



Dann darf ich also annehmen, dass die Hauptversammlung dem Vorstande die Vollmacht erteilt, weiter in dieser Richtung zu verfahren. — Es ist niemand dagegen, dann ist das also beschlossen.

Zweitens steht noch auf der Agenda die Angelegenheit der Erwerbung einer juristischen Persönlichkeit für die Gesellschaft. Von einer Seite wurden wir darauf aufmerksam gemacht, dass speziell jetzt, wo die Gesellschaft Miteigentümerin der Zeitschrift werden wird, es wünschenswert ist, dass sie auch die Rechte einer juristischen Person erwirbt. Mit Unterstützung eines Rechtsanwalts sind dann die Satzungen der Gesellschaft abgeändert, in der Weise, wie es zur Erreichung dieses Zieles notwendig war, und so liegen hier die mit Rücksicht auf diesen Wunsch der Gesellschaft abgeänderten Satzungen vor. Ich möchte zunächst fragen, ob vielleicht Abänderungsvorschläge zu diesen neuen Satzungen zu machen sind. — Das scheint nicht der Fall zu sein.

Herr Prof. Dr. Vogel (zur Geschäftsordnung): Ich möchte eine Frage stellen. Die Statuten, die bisher maassgebend sind, lassen einen gewissen Zweifel darüber, inwieweit die heutige Versammlung beschlussfähig ist. Für die ordentliche Versammlung ist allerdings eine Bestimmung über die Stimmenzahl getroffen, dagegen nicht für die ausserordentliche Generalversammlung. Ich glaube, das müsste vorhergehen, dass wir uns heute für beschlussfähig erklären, weil sonst die Sache ad calendas graecas, mindestens also bis zur nächsten Generalversammlung, vertagt wird, die vielleicht — ich nehme es nicht an, aber es könnte doch sein — beschlussunfähig ist, in welchem Falle die Sache dann aufs nächste Jahr wieder vertagt würde. Ich bin persönlich nach dem Wortlaut der bisherigen Satzungen nicht der Ansicht, dass wir heute nicht beschlussfähig wären. Es ist meines Erachtens ordnungsmässig geladen worden. Aber immerhin, glaube ich, ist es zweckmässig, dass wir uns über diesen Punkt einmal verständigen, ehe es zur materiellen Abstimmung kommt. (Herr Dr. Wagner: Ich bitte ums Wort zur Geschäftsordnung!)

Vorsitzender: Ich möchte darauf antworten, dass wir hier nicht beabsichtigen, einen Beschluss zu fassen. (Herr Prof. Vogel: Nicht?) Nein! (Herr Prof. Vogel: Dann ist die Sache so wie so hinfällig!) Wir möchten die Sache noch verschieben bis auf die ordentliche Sitzung. Ich wollte nur fragen, ob irgend welche Einwendungen zu machen sind, damit wir die berücksichtigen können. Aber einen wirklichen Beschluss werden wir erst später fassen.

Herr Dr. Wagner: Ich wollte nur bemerken, dass nach unseren bisherigen Satzungen irgend welche Vorschriften über Beschlussfähigkeit gar nicht getroffen sind. Wir wären also eventuell beschlussfähig.

Vorsitzender: Wir wären eventuell beschlussfähig, wir haben aber nichts zu beschliessen. Es handelt sich um einen vorläufigen Schritt, der gethan wurde, um die Gesellschaft im April in Freiburg in die Gelegenheit zu setzen, sich als juristische Person zu konstituieren.

Damit ist mein Programm erledigt, und ich möchte fragen, ob sonst noch jemand das Wort wünscht.

Herr Dr. Rathenau (zur Geschäftsordnung): Ich glaube, es wird erforderlich sein, dass ein Antrag formuliert wird, diesen Punkt von der heutigen Tagesordnung abzusetzen und ihn auf die Tagesordnung der nächsten Sitzung zu stellen. Wir haben ihn einmal heute auf unserer Tagesordnung, in irgend einer Weise muss er erledigt werden, also durch Vertagung. Wenn die Herren damit einverstanden sind, würde ich diesen Antrag stellen. Ich würde also beantragen, den auf die Tagesordnung gesetzten Antrag bezüglich Erwerbung einer juristischen Person bis zur ordnungsmässigen Hauptversammlung zu vertagen.

Vorsitzender: Es ist niemand dagegen. Dann ist also der Antrag angenommen.

Ich schliesse die Versammlung unter Dank für Ihr Erscheinen. (Schluss nach 2 Uhr.)

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderung.

Nr. 583. Böttger, jetzt: Leipzig, Linnéstrasse 2/3.

Gestorben.

Nr. 33. Hoepfner (siehe S. 415).

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

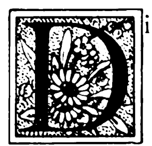


ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 29. 17. Januar 1901. VII. Jahrgang.

DAS AMPÈREMANOMETER UND SEINE WEITERE ANWENDUNG IN DER ELEKTROCHEMIE[1]).

Von *André Job*, Rennes.



ie Herren G. Bredig und O. Hahn haben kürzlich in der Zeitschrift für Elektrochemie (vom 8. November 1900) ein Voltameter beschrieben, in dem die Entwicklung des Knallgases durch die Methode der „Kapillarröhre“ gemessen wird, welche W. Ostwald in seiner Arbeit über das Chrom (Zeitschr. f. phys. Chem., 5. Oktober 1900) beschrieben hat. Sie haben dem Apparat den Namen Ampèremanometer beigelegt.

Ein seltsames Zusammentreffen hat bewirkt, dass ich selbst schon vor einigen Monaten eine gleiche Messmethode gefunden und ein ganz analoges Voltameter konstruiert habe. Ich habe es am 7. Juni 1900 in einer französischen und am 12. Juni in einer deutschen Patentanmeldung beschrieben. Die erstere ist in Paris zwei Monate später veröffentlicht worden; das deutsche Patentamt hat über die zweite noch nicht entschieden.

Doch hat dieses Zusammentreffen, welches der Originalität der Erfindung der Herren Bredig und Hahn keinen Abbruch thut, nur ein historisches Interesse. Ich habe diese Notiz hauptsächlich deshalb eingesandt, um den ganzen Vorteil zu zeigen, den die Anwendung des Instrumentes gewähren kann, und dass die Form, die ich ihm gegeben habe, nicht nur als Ampèremeter dienen, sondern als ein neues Instrument zu elektrochemischen Untersuchungen gelten kann.

Zunächst muss bemerkt werden, dass der Apparat eine grössere Genauigkeit der Messung gestattet, als Bredig und Hahn angegeben haben. Dazu ist zunächst eine passende Auswahl der Kapillarröhre nötig. Das Ausströmen von Gasen aus Kapillarröhren ist von Graham studiert worden (Philos. transact. 1846 und 1849) und er hat gefunden, dass der Ueberdruck, welcher die Ausströmung regelt, sehr nahe proportional der Menge des ausgeströmten Gases ist, aber die Proportionalität wird in dem Maasse schärfer, in dem das Verhältnis der Länge der Röhre zu ihrem Durchmesser grösser wird. Wenn man also dem Apparat eine Gradierungsskala geben will, geteilt in Teile gleicher Längen, so müsste man eine möglichst lange Kapillarröhre wählen, der man dann eine beliebige, bequeme Form geben kann.

Man kann, wie auch Bredig und Hahn bemerken, die Empfindlichkeit des Apparates durch Auswechseln der Kapillarröhre beliebig ändern. Aber in Wirklichkeit bietet das Auswechseln keine grossen Vorteile. Man muss auch die Schnelligkeit beachten, mit der der Apparat seinen Normaldruck erlangt, d. h. die Geschwindigkeit seiner Einstellung. Für einen bestimmten Apparat und für eine gegebene Stromstärke verändert sich diese Geschwindigkeit umgekehrt zum Widerstande der Ausströmungsröhre. Ceteris paribus vermindert man die Schnelligkeit der Einstellung, wenn man die Empfindlichkeit sehr vergrössert. Man muss also diese beiden Bedingungen im richtigen Verhältnis zu einander wählen, und dies lässt sich nur in einem dimensional festgelegten System erreichen.

Die Geschwindigkeit der Einstellung ist direkt abhängig von der Menge des entwickelten Knallgases, umgekehrt abhängig von der Grösse des Gefässes. Man muss also die Grösse des Gefässes auf ein Minimum beschränken. Das Minimum wird nur durch den Zweck bestimmt, zu welchem der Apparat gebraucht werden, und durch die grössten Stromstärken, denen er ausgesetzt werden soll. Man hat nur darauf zu achten, dass nicht etwa eine zu starke Gasentwicklung die Lösung so stark zum Aufschäumen bringt, dass mitgerissene Flüssigkeitsteilchen in die Kapillarröhre kommen. Nichts ist leichter, als dies zu vermeiden: man hat nur die Lösung mit einer dünnen Schicht Petroleum zu bedecken, wodurch das Aufschäumen verhindert wird. Man kann so ohne Nachteil das Niveau der Flüssigkeit im Gefäss möglichst hoch wählen, das

1) Nach eingesandtem Manuskript übersetzt von H. Danneel.

Schlangenrohr, welches Bredig und Hahn anwenden, vermeiden, und eine kurze und feine Kapillarröhre verwenden. Wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur der Flüssigkeit sich nicht erhöht, kann man die Elektrolyse während mehrerer Stunden fortsetzen, ohne dass sich die Kapillare verändert.

Die Einstellung des Apparates ist somit verbessert, es handelt sich nur noch um die Temperaturkorrektion. Bredig und Hahn haben die Temperaturkoëffizienten des feuchten Knallgases zu 0,0056 bestimmt. Diese Bestimmung ermöglicht zwar eine Temperaturkorrektion, würde aber den Gebrauch von Tafeln erfordern und so Unbequemlichkeit mit sich bringen.

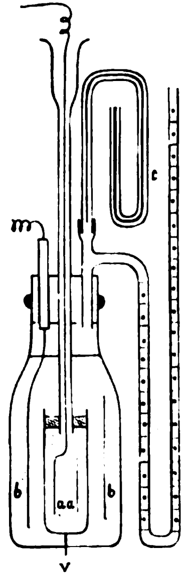


Fig. 167.
aa, *bb* cylindrische Elektroden, *v* Thondiaphragma, *c* Kapillarröhre.

Die Korrektion lässt sich aber am Apparat selbst anbringen. Es genügt, das Ende der Hauptkapillare in eine weitere und kürzere Kapillare auslaufen zu lassen, in welcher eine bewegliche Platinnadel angebracht ist. Eine empirische Teilung bezeichnet die Stellungen der Nadel, welche bei verschiedenen Temperaturen denselben Drucken entsprechen.

Man hätte so also einen „voltamètre indicateur", der für die meisten elektrochemischen Experimental-Untersuchungen genügende Genauigkeit besitzt. Um absolute Genauigkeit zu erlangen, wäre noch eine Druckkorrektion anzubringen. Die Schnelligkeit des Ausströmens hängt nämlich vom Absolutwert des im Gefäss herrschenden Druckes ab. Für eine gegebene Temperatur und für eine gegebene Stromstärke verändern sich infolgedessen die Angaben des Manometers mit dem Barometerdruck. Ich habe gefunden, dass sie sich, und zwar in umgekehrtem Sinne, um etwa 1,5 % pro Centimeter Quecksilberdruck verändern. Ich habe vor, genaue Versuche über diese Abhängigkeit anzustellen.

Man sieht leicht, dass der neue Apparat für Laboratorien gute Dienste leisten kann, zumal er praktisch im Gebrauch und nicht teuer ist. Ich möchte aber hauptsächlich die Aufmerksamkeit auf eine ganz neue Anwendung lenken, die ihn im wahrsten Sinne des Wortes zu einem „Apparat für elektrochemische Untersuchungen" macht.

Die Bestimmung der entwickelten Gase ist oft sehr wichtig für das Studium elektrolytischer Reaktionen. Denn wenn in der Flüssigkeit in der Nachbarschaft der Anode eine Oxydation oder in der der Kathode eine Reduktion stattfindet, so vermindert sich die Menge Sauerstoff, resp. Wasserstoff dementsprechend; diese Verminderung ist ein Maass des Verlaufes des Vorganges. — Ein bekanntes Beispiel ist die Untersuchung Oettels über die Elektrolyse der Chloride, und die zahlreichen Anwendungen der von ihm angegebenen Untersuchungsmethode zeigen die allgemeine Anwendbarkeit. — Eine etwas modifizierte Form des Voltameter-Indikators, die nun beschrieben werden soll, ist ein für Versuche dieser Art sehr brauchbares Instrument.

Hat man z. B. bei der Untersuchung eines elektrolytischen Vorganges in jedem Augenblick die Gasausbeute an beiden Elektroden zu messen, so schaltet man in denselben Stromkreis zwei völlig gleiche Apparate, deren einer Natronlauge, der andere die zu untersuchende Lösung enthält. Der erste zeigt in jedem Augenblick die Menge Q Sauerstoff, welche der Strom pro Sekunde liefert, der andere dagegen nur die Menge q, welche der Oxydationsreaktion entgeht. Man findet so, dass die Geschwindigkeit der Reaktion durch $Q-q$ dargestellt wird, und dass die Stromausbeute an oxydierten Substanzen $\frac{Q-q}{Q}$ ist. Das Voltameter wird so ein Anzeiger des auf die elektrolytischen Oxydations-, bezw. Reduktionsreaktionen verwendeten Stromanteiles.

Der Aufbau des Instrumentes, wie er mir am praktischsten erscheint, ist folgender. Das Voltameter besteht aus einer Flasche, geschlossen durch einen dreifach durchbohrten Kork. Durch die eine Bohrung geht ein Metalldraht, der die eine Elektrode trägt. Die andere Elektrode befindet sich in einem Thon-Diaphragma v, geschlossen durch einen Kork und mit der Atmosphäre durch eine trichterförmige Röhre verbunden. Letztere Röhre ist gleichzeitig in dem Kork der Glasflasche und dem der Thonzelle befestigt und hält so die Thonzelle im

Inneren der Flasche fest. Durch die Röhre führt ein Metalldraht zur Elektrode. Das an der äusseren Elektrode entwickelte Gas entweicht durch ein **T**-Rohr, dessen einer Arm das Manometer, der andere die Ausströmungskapillare trägt (vergl. Fig. 167).

Lässt man Strom durch den Apparat fliessen, so zeigt das Manometer sofort und in jedem Augenblick die Gasausbeute an der äusseren Elektrode an, und diese Angaben werden nicht durch das Steigen der Flüssigkeit in der Thonzelle oder in der Trichterröhre, noch auch durch die tumultuöse Bewegung der Gasblasen in ihr beeinflusst. Will man also eine elektrolytische Oxydation verfolgen, so genügt es, die äussere Elektrode als Anode zu wählen, und die Bindung des Sauerstoffs wird in jedem Augenblick durch das Manometer genau angegeben.

Die elektrolytischen Reaktionen werden so in Druckänderung übersetzt, man kann sie sehen und einem Auditorium vorführen. Natürlich kann man auch durch Aufzeichnungen Kurven entwerfen, die den Verlauf der Reaktion wiedergeben.

Das neue Instrument dürfte also eine bemerkenswerte Vereinfachung für eine grosse Anzahl elektrochemischer Untersuchungen ermöglichen.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Nebenreaktionen bei der Elektrolyse. A. Brochet. Comptes rendus **131**, 616—618 (1900). Nebenreaktionen (réactions accessoires) nennt Verf. Reaktionen, welche Abweichungen vom Faradayschen Gesetz verursachen; als Beispiel (Verf. hält es für das einzig bisher bekannte) führt er die Thatsache an, dass bei der Elektrolyse des Hypochlorits mehr Hypochlorit zersetzt wird und zu Chlorat und Chlorid verwandelt, als der durchgeschickten Strommenge entspricht. Hypochlorit zersetzt sich nämlich leicht zu Chlorat und Chlorid auch ohne Strom, wenn die Lösung sauer oder chlorhaltig ist, besonders in konzentrierten Säuren. Das ist nun während der Elektrolyse an der Anode immer der Fall. Ref. sieht nicht ein, wo ein wesentlicher Unterschied zwischen diesem Fall und den vielen anderen bekannten Fällen liegen soll, in denen die Elektrolyse Anlass zu chemischen sekundären Reaktionen giebt, die dem Faradayschen Gesetz nicht gehorchen, z. B. der Konvektionsströme, Diffusion der Elektrolysenprodukte von einer Elektrode zur anderen etc. etc. H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Alkali und Chlor. Nachdem Hobart erst vor kurzem die Vorzüge eines Systems von Elektrolysierapparaten beschrieben hatte, in denen die Verbindung zwischen Anoden- und Kathodenraum über undurchlässige Scheidewände hinweg durch Kapillarkörper hergestellt wurde, erklärt er heute die Mercer-Zellen für die besten (American Electrician 1900, Band 12, Seite 539). Eine einzelne Zelle dieses Systems, sowie die Anordnung einer für Fabrikationszwecke bestimmten Batterie solcher Zellen findet sich in den Fig. 168 bis 170 dargestellt. Die Zelle selbst besteht aus porösen Steinzeugbehältern von 460 mm Durchmesser und annähernd der gleichen Höhe, ohne Deckel, Wasserverschluss und anderes Zubehör einzurechnen. Die Gesamthöhe eines Apparates ist annähernd 900 mm.

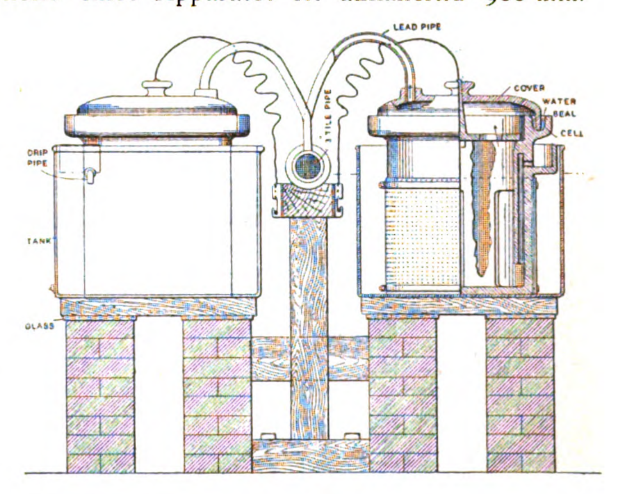


Fig. 168.

Diese Behälter bilden gleichzeitig die Diaphragmen; sie enthalten die zu elektrolysierende Salzlösung und die Anoden. Um die äussere Metallfläche derselben ist zunächst eine Schicht Asbestpapier, dann ein etwa 300 mm breites durchlochtes Eisenblech, welches durch eiserne Bänder gehalten wird, gewickelt. Das Eisenblech bildet die Kathode. Je fünf so vorbereiteter Zellen stellt man nun in eiserne Behälter, wie dies aus den Fig. 169 und 170 ersichtlich ist. Diese Bottiche wieder stehen, geschützt durch isolierende Unterlagen, auf gemauerten Pfeilern. Vergossen in bleierne Köpfe hängen, wie schon

erwähnt, die Kohleanoden in den porösen Steinzeugzellen, durch deren Deckel Fortsätze der Elektrodenknöpfe hindurchgeführt sind. Letztere enthalten in dem Zwischenraum zwischen den Elektroden Oeffnungen, durch welche das Chlor in den oberen Teil der Zelle und von hier aus durch Verbindungsröhren in die Hauptchlorleitung übertreten kann. Das bleierne Kopfstück mit den daran hängenden Anoden konnte natürlich seines hohen Gewichtes wegen nicht an den Deckel gehängt werden, sondern musste auf einen Vorsprung der inneren Zellenwände gelegt werden. Der Deckel selbst liegt in einer mit Wasser gedichteten Muffe des oberen Zellenrandes. Unterhalb dieses Randes wird man in Fig. 168 an der rechten Seite der im Schnitt dargestellten Zellenhälfte einen Vorsprung bemerken, von welchem aus durch Hohlräume in der Zellenwand Verbindung mit dem Zelleninnern hergestellt ist. Hier soll die zu elektrolysierende Salzlösung eingeführt werden, welche auf einer durch die punktierte Linie im Zelleninnern angedeuteten Höhe zu halten ist, während die Flüssigkeit in dem äusseren Behälter auf einem etwas höheren Niveau gehalten wird.

Fig. 169.

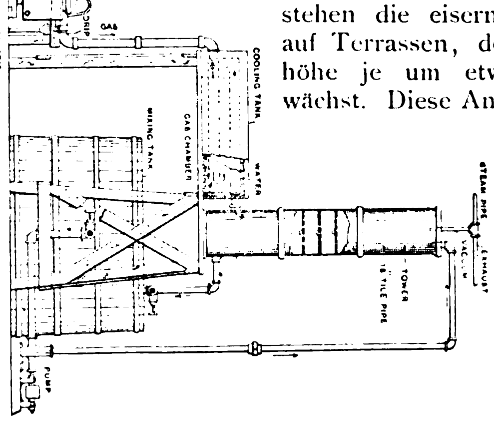


Fig. 170.

Die Einschaltung der Zellen in den Stromkreis ist aus den Skizzen wohl klar ersichtlich. Von den Anoden der fünf in jedem Bottich angeordneten Zellen gehen Leitungsdrähte zu je einem Metallstabe. Alle diese Metallstäbe werden von einem zwischen zwei Zellenreihen liegenden Balken, auf welchem gleichzeitig auch das Hauptleitungsrohr für das Chlor liegt, getragen. Die Kathoden von je fünf in einem Eisenbottich stehenden Zellen werden durch den Bottich selbst parallel geschaltet. Diese Zellensysteme werden untereinander unter Vermittlung der Metallstreifen und der eisernen Bottiche hintereinander geschaltet.

Wie aus der Fig. 170 ersichtlich ist, stehen die eisernen Behälter auf Terrassen, deren Stufenhöhe je um etwa 130 mm wächst. Diese Anordnung hat sich als notwendig erwiesen, um die Kathodenflüssigkeit einmal in fortwährender Bewegung zu erhalten, anderseits, um auf ihrem Wege sie mit Aetznatron genügend anzureichern. Man

lässt daher das Wasser, welches das Aetznatron aufnehmen soll, in die höchststehenden Behälter ein- und aus den tiefststehenden Behältern ausfliessen. Die Grösse der Gefässe und die Flüssigkeitscirkulation stehen jedoch in einem derartigen Verhältnisse, dass die aus dem Ueberlaufe (links in Fig. 168) austretende Flüssigkeit nicht in zusammenhängendem Strome, sondern in Tropfen in das nächste Gefäss fällt, da durch einen zusammenhängenden Flüssigkeitsstrom Störung in dem elektrischen Stromkreise verursacht werden würde.

Jedes Zellensystem erfordert eine Spannung von 5 Volt bei einer Stromstärke von 144 Ampères für die einzelne Zelle. Auf jede der Zellen kann man also rund 1 PS rechnen, so dass die in den Skizzen dargestellte Anlage 40 PS erfordert.

Das entstehende Chlor soll zur Herstellung von Bleichflüssigkeit benutzt werden, für welchen Zweck das Chlor zunächst gefällt wird, um dann in einen Absorptionsturm überzutreten, in welchem von oben nach unten durch durchlochte Platten hindurch Wasser rieselt, während durch Aufrechterhaltung eines schwachen Vakuums vermittelst eines Dampfstrahl-Injektors das Chlor dem Wasserregen entgegengezogen wird.

Die aus dem Turm austretende Chlorlösung sammelt sich in einem geschlossenen Bottich, von welchem aus sie so oft wieder aus dem Turm gehoben wird, bis sie den gewünschten Chlorgehalt besitzt.

Einen eigentümlichen Eindruck macht es, wenn Hobart am Schlusse seines Artikels sagt, dass die Anlage nicht mit einer gut geeigneten Dynamomaschine ausgerüstet gewesen sei, da dieselbe statt der verlangten 720 Ampères bei 40 Volt eine Stromstärke von 600 Ampères bei 94 Volt lieferte. Hobart sollte die Ursache für diese Abweichung doch lieber in den Zellen gesucht haben, in denen der Widerstand augenscheinlich höher war, als man erwartet hatte. Die Dynamomaschine hat sich diesen Verhaltungen ohne Zweifel sehr gut angepasst. B.

Bradley und Jakobs wollen ein nur wenig Baryumsulfid enthaltendes **Baryumoxyd** in folgender Weise aus Schwerspat erhalten (D. R.-P. Nr. 111667 vom 16. Dezember 1898). In einem elektrischen Ofen wird ein inniges Gemenge von 137 Teilen Schwerspat und 7 bis 12 Teilen Kohle erhitzt, so dass die Kohle beginnt das Baryumsulfat zu Baryumsulfid zu reduzieren:

$$4 BaSO_4 + 4 C = BaS + 3 BaSO_4 + 4 CO.$$

Es bildet sich also anfänglich ein Gemenge von Baryumsulfid und Baryumsulfat.

Bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens ist die Affinität des Baryums zu Sauerstoff grösser als zu Schwefel, und aus diesem Grunde tritt noch eine zweite Reaktion ein. Es wirkt nämlich das entstandene Baryumsulfid auf den noch unveränderten Schwerspat unter Bildung von Baryumoxyd unter Freiwerden von schwefliger Säure:

$$3 BaSO_4 + BaS = 4 BaO + SO_2.$$

Da diese beiden Reaktionen nicht in zwei streng getrennten Phasen, sondern nebeneinander verlaufen, so kann man nicht das ganze angewendete Baryumsulfat in Baryumoxyd überführen, sondern nur etwa 60%, während der Rest von 40% in Baryumsulfid verwandelt wird. Es wird nämlich die energische Reaktion des Kohlenstoffes auf den Schwerspat rascher verlaufen als die langsamere Einwirkung des gebildeten Baryumsulfids auf den Schwerspat, und demnach durch die erste Reaktion und den hierdurch bedingten raschen Verbrauch von Schwerspat diese zur Bildung von Baryumoxyd erforderliche Komponente der Einwirkung in der zweiten Reaktion entzogen. Es bildet sich so ein grosser Teil (60%) Baryumoxyd und ein kleinerer Teil (40%) Baryumsulfid. Ein verschwindend geringer Teil (1%) des Schwerspates bleibt unverändert.

Durch Zusatz von Schwerspat zu den Reaktionsprodukten in einer etwas vorgeschrittenen Phase der Reaktion lässt sich thatsächlich das prozentuale Verhältnis von Baryumoxyd zum Baryumsulfid zu Gunsten des ersteren etwas verschieben.

Durch Behandeln des Reaktionsgemenges mit heissem Wasser oder überhitztem Wasserdampf wird das Gemenge in Baryumhydroxyd übergeführt und letzteres durch Krystallisation aus geeignet konzentrierter Lösung gewonnen.

Verfahren, welche eine Reduktion von Sulfaten der Erdalkalien unter Anwendung von Elektrizität als Heizquelle bezwecken, sind bereits bekannt, z. B. aus der Patentschrift Nr. 89959.

Dort wird Baryumsulfat mit einem grossen Ueberschuss von Kohle im elektrischen Lichtbogen erhitzt; das durch Reduktion entstehende Baryumsulfid wird durch überschüssige Kohle zerlegt unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Baryumcarbid. Das Endprodukt dieses Verfahrens ist also Baryumcarbid.

Ferner beschreibt Moissan („Der elektrische Ofen" 1897, S. 272 und 273) ein Verfahren, wonach 1 Molekül Baryumsulfat mit 4 Atomen Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhitzt wird. Das Endprodukt dieser Reaktion ist ein geschmolzener krystallinischer Körper, der beim Benetzen mit verdünnten Säuren heftig Acetylen und Schwefelwasserstoff entwickelt. Der entstehende feste Körper besteht also aus einem Gemenge von Baryumsulfid und Baryumcarbid. Moissan giebt ferner an, dass beim Weiter-



erhitzen des entstehenden Gemenges schliesslich nur das Carbid erhalten bleibt, da lediglich diese Verbindung bei der hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens beständig ist.

Von diesen Verfahren unterscheidet sich das vorliegende charakteristisch dadurch, dass bei ihm eine weit geringere Kohlemenge als bei jenen zur Anwendung gelangt (etwa ein Neunzehntel des schwefelsauren Baryts), wodurch ein ganz anderes Endprodukt (ein Gemenge von viel Baryumoxyd neben wenig Baryumsulfid) entsteht.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Aachen. Der kürzlich verstorbene Wirkl. Geheime Ober-Regierungsrat Dr. Wehrenpfennig wurde kurz vor seinem Tode zum Ehren-Dr. Ing. ernannt.

Berlin. Prof. A. Kneser aus Dorpat folgte einem Rufe als Professor der Mathematik an die Bergakademie zu Berlin.

Bonn. Die Neuanlagen und Erweiterungsbauten des chemischen Instituts sind soweit vollendet, dass der organische Saal eingeweiht werden konnte. Der Saal für quantitative Analyse kam bereits mit Anfang des Semesters zur Benutzung. — Privatdozent Reitter (Chemie) wurde als Lehrer an die Handelsschule in Köln berufen.

Braunschweig. Prof. Dr. Fr. Knapp (Chem. Techn.) wurde zum Ehren-Dr. Ing. ernannt.

Dresden. Zum ordentlichen Professor für Elektrotechnik und Direktor des elektrotechnischen Institutes wurde Oberingenieur Görges, Berlin, berufen.

Göttingen. J. Stark habilitierte sich für Physik.

Heidelberg. Prof. Goldschmidt nahm den Ruf als ordentlicher Professor für Chemie und als Direktor des chemischen Laboratoriums nach Christiania an. — Prof. E. Knövenagel wurde das Extra-Ordinariat für organische Chemie übertragen. — E. Mohr habilitierte sich für Chemie.

München. Das elektrotechnische Institut der Königl. Hochschule ist einer Neueinrichtung unterzogen. Vorstand desselben ist W. Friese (Elektrot.).

Münster. Prof. E. Ketteler (Phys.) starb im Alter von 65 Jahren.

Stuttgart. Ingenieur Hermann, Neubabelsberg, wurde unter Ernennung zum Professor als Hilfslehrer für Elektrotechnik berufen.

Prag. J. Formaneck habilitierte sich für Spektralanalyse.

Genf. C. E. Guye wurde zum ordentlichen Professor für Physik ernannt.

London. Die Copley-Medaille erhielt Berthelot, die Rumford-Medaille Becquerel, die Darwin-Medaille Haeckel und die Davy-Medaille Prof. G. Körner.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

November 1900.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Acker, New York. Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkalien durch feuerflüssige Elektrolyse. Kl. 12 l. Nr. 6625 vom 21. 8. 99.

de Mare, Brüssel. Elektrolytischer Stromunterbrecher. Kl. 21 g. Nr. 17610.

Schuckert, Nürnberg. Elektrischer Schmelzofen mit mehreren voneinander getrennten Reaktionsherden; Zusatz zur Anmeldung E. 6626. Kl. 21 h. Nr. 6983 vom 22. 2. 00.

Société des piles electriques, Paris. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. Kl. 40 a. Nr. 13098 vom 23. 11. 99.

Swinburne, London. Verfahren zur Gewinnung von Metall und Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch schmelzflüssige Elektrolyse. Kl. 40 a. Nr. 13672 vom 17. 6. 98.

Bull und Ramage, London. Verfahren und Apparat zur Elektrolyse von Zuckerlösungen unter Absperrung der Zwischenwände durch Quecksilber. Kl. 89 c. Nr. 27071 vom 30. 5. 00.

Merck, Darmstadt. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Tropinon. Kl. 12 p. Nr. 18006 vom 31. 3. 00.

Perrot, Nantois. Elektrode mit hermetisch geschlossenem porösen Gefäss für plastische aktive Masse und Verfahren zur Herstellung derselben. Kl. 21 b. Nr. 11051 vom 4. 11. 99.

Schuckert, Nürnberg. Elektrischer Ofen. Kl. 21 h. Nr. 6984 vom 14. 5. 00.

v. Berks, Wien, und Renger, Bélabánya. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. Kl. 49 i. Nr. 24587 vom 15. 4. 99.

Cruto, Turin. Vorrichtung zur Gewinnung fein zerteilter faseriger Kohle. Kl. 21 f. Nr. 8361 vom 29. 6. 99.

Uebertragungen.

Elektricitätsgesellschaft zur Entfernung und Verhütung von Kesselstein, Köln. Verfahren zum Ablösen des Kesselsteins von der Kesselwand mittels elektrischen Stromes. Kl. 13 e. Nr. 115800.

Sächsische Accumulatorenwerke, Akt.-Ges., Dresden. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Kl. 21. Nr. 108921.

— Maschine zur Herstellung von Metall-Elektrodenplatten mit nach der Mitte an Tiefe zunehmenden Einschnitten. Kl. 49 i. Nr. 114118.

Acker Process Parent Company, Niagara falls. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metall-Legierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali-, bezw. Erdalkali-Metall.

Patenterteilungen.

Lavollay und Bourgoin, Paris. Verfahren zur Reinigung von Spiritus mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stromes. Kl. 6 d. Nr. 116693 vom 27. 5. 00.

Jonas, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. Kl. 21 b. Nr. 116675 vom 8. 12. 99.

Chemische Fabriken vorm. Weiler ter Meer, Uerdingen a. Rh. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. Kl. 12 q. Nr. 116871 vom 28. 3. 99.

Krayn, Berlin. Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. Kl. 21 b. Nr. 116837 vom 3. 3. 99.

Schenk, Bergedorf. Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle. Kl. 21 f. Nr. 116822 vom 7. 2. 99.

Myers, Hoorn. Herstellung von Sammlerplatten durch Pressen von nassem Bleischwamm. Kl. 21 b. Nr. 116923 vom 19. 2. 99.

Kölner Accumulatorenwerke Gottfried Hagen, Kalk. Verfahren zur Herstellung von den Gasabzug erleichternden, mit schmalen, eng aneinander liegenden Rippen versehenen Sammlerelektroden. Kl. 21 b. Nr. 116924 vom 27. 7. 99.

Boehringer & Söhne, Waldhof. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. Kl. 12 q. Nr. 117007 vom 10. 4. 00.

Kugel, Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. Kl. 40 a. Nr. 117054 vom 15. 11. 99.

GESCHÄFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Elektrotechnikers litterarisches Auskunftsbuch der Jahre 1884 bis 1900. Zusammengestellt von Fr. Schmidt-Hennigker. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Sechste ergänzte Auflage. Preis 0,85 Mk.

Fabrik von Apparaten für elektrische Beleuchtung, Kraftübertragung und Elektrolyse, Voigt & Haeffner, A.-G., Frankfurt a. M.-Bockenheim Preisliste über kleinere Installationsapparate, Ausgabe 1900.

Elektrische Licht- und Kraftanlagen-A.-G. Bericht über das dritte Geschäftsjahr, umfassend die Zeit vom 1. Oktober 1899 bis 30. September 1900.

Verzeichnis über Werke der Elektrotechnik, Elektrometallurgie, Elektrochemie, Acetylen- und Carbid-Industrie der Verlagsbuchhandlung von Oskar Leiner, Leipzig. 1901.

„de Khotinsky"-Glühlampen, Elektricitäts-Gesellschaft Gelnhausen m. b. H. Preisliste 1900.

Siemens & Halske. Die Elektrizität im Bergbau. 1900.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin. Mitteilungen aus dem Kabelwerk. Nr. 23: Hartgummirohr. November 1900.

Ueber Zweck und Nutzen der magnetischen Aufbereitung. Mitteilungen aus der elektromagnetischen Station des Mechernicher Bergwerks-Aktienvereins, Mechernich, Rheinpreussen, Oktober 1900.

Mitteilung aus dem technischen Bureau von Dr. Juergensen und Bauschlicher, Prag (als Manuskript eingesandt, behandelt im Anschluss an die Verhandlungen der letzten Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft eine Erfindung des Herrn Cerwenka, die einen auch nach abwärts brennenden Bunsenbrenner und die Verwendung desselben für Beleuchtung mit Glühstrümpfen betrifft).

NEUE BÜCHER.

Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege. Von Dr. Franz Peters. In vier Bänden. Wien, Pest, Leipzig. A. Hartlebens Verlag. Erster Band: Die Halb- und Leichtmetalle. Mit 72 Abbildungen. — Zweiter Band: Kupfer. Mit 119 Abbildungen. — Dritter Band: Edelmetalle. Mit 59 Abbildungen. — Vierter Band: Zink, Blei, Nickel und Kobalt. Mit 33 Abbildungen. Preis pro Band 3 Mk.

Der Herr Verfasser bietet uns nicht ein Lehrbuch, sondern eine Zusammenstellung der in Zeit- und Patentschriften verstreuten Litteratur über die Gewinnung und Bearbeitung der Metalle mit Hilfe des elektrischen Stromes. Wer auf diesem Gebiete thätig ist, wird daher dem Herrn Verfasser nur dankbar sein können für die Arbeitsersparnis, welche ihm mit dem vorliegenden Buche geboten wird. Die Patent-Litteratur ist sehr vollständig berücksichtigt, und scheinen auch wesentliche Lücken in der Wiedergabe der Zeitschriften-Litteratur nicht vorhanden zu sein. Wir können daher die dankenswerte Arbeit des Herrn Verfassers in jeder Beziehung empfehlen. B.

Michael Faradays Leben und Wirken. Von Silvanus P. Thompson, D. Sc. F. R. S., Principal of and Professor of Physics in the City and Guilds of London. Technical College, Finsbury. Autorisierte Uebersetzung von Agathe Schütte und Dr. Heinrich Danneel. Mit einem Porträt und 22 in den Text gedruckten Abbildungen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1900.

Die Litteratur über Faraday, sein Leben und seine Arbeiten ist, obwohl einige der älteren Biographieen im Buchhandel bereits vergriffen sind, trotzdem eine noch ziemlich reichhaltige. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass das einem jeden Elektrochemiker vorbildliche Wirken dieses geistreichen Mannes nicht treffender gewürdigt werden konnte, als es durch Silvanus P. Thompson in dem vorliegenden Werke geschehen ist. Wenn es daher an sich eine schon sehr dankenswerte Aufgabe war, gerade dieses Werk mit der englischen Sprache weniger vertrauten deutschen Elektro-



chemikern zugänglich zu machen, so können wir die Schütte-Danneelsche Uebersetzung den Lesern dieser Zeitschrift um so wärmer empfehlen, als die Uebersetzer den Geist der Thompsonschen Biographie in ganz vorzüglicher Weise wiedergegeben haben. Wir sind mit ihnen überzeugt, dass der Leser eine reiche Geistesernte in dem Buche finden wird, da hinter der Würdigung der wissenschaftlichen Leistungen eines grossen Mannes auch dessen vorbildliches Gemüts- und Geistesleben nicht zurücktritt. B.

Wörterbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Ein Hand- und Nachschlagebuch zur Erklärung, Erläuterung und Beschreibung der elektrischen und magnetischen Ausdrücke, Gesetze, Vorgänge, Apparate u. s. w. mit Formeln, Tabellen, biographischen und geschichtlichen Angaben, deutschen, englischen und französischen Worterklärungen u. s. w. Herausgegeben von Professor W. Weiler in Esslingen. Leipzig, Moritz Schäfer, Verlagsbuchhandlung. Ein starker Band von 632 Seiten. Preis geheftet 12 Mk. Elegant gebunden 13,50 Mk. Auch in 16 Heften zu je 0,75 Mk. zu beziehen. (Nur Prospekt erhalten.)

Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte. Herausgegeben von Dr. M. Altschul, Dr. Karl Scheel, Prof. Dr. J. H. Vogel in Berlin. Band I. Jahrg. 1899. Halle a. S. Verlag von Carl Marhold. 1900.

In dem vorliegenden ersten Bande des Jahrbuches sind nicht nur die Fortschritte des Jahres 1899, sondern auch kurze geschichtliche Rückblicke über die Entwicklung der Carbid- und Acetylen-Industrie gegeben. Mit Rücksicht auf die seither gemachten Erfahrungen, über welche doch der Deutsche Acetylenverein, auf dessen Veranlassung das Jahrbuch erschienen ist, wohl unterrichtet war, hätten allerdings verschiedene der durch die Patentlitteratur bekannt gewordenen Ofenkonstruktionen ausgeschieden werden können. Im allgemeinen ist jedoch das Erscheinen eines derartigen Berichtes nur mit Freude zu begrüssen und für den Elektrochemiker von besonderem Interesse. B.

Der elektrische Ofen. Nachträge. Von Henri Moissan, Professor an der École Supérieure de Pharmacie in Paris, Mitglied der Academie des Sciences etc. etc. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. Th. Zettel. Berlin W. Verlag von M. Krayn. 1900. Preis broch. 2 Mk.

Die Nachträge zu Moissans bekanntem Werke enthalten eine Zusammenstellung der seither in Moissans Laboratorium erzielten weiteren Resultate mit elektrischen Schmelzprozessen. Ueber die einzelnen Arbeiten haben wir zwar schon in der Zeitschrift und dem Jahrbuche für Elektrochemie nach ihrem Erscheinen berichtet, eine Zusammenstellung der Arbeiten wird aber trotzdem jedem Fachgenossen willkommen sein. B.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung 1901 soll vom 17. bis 20. April in Freiburg i. B. stattfinden. Anträge sind satzungsgemäss spätestens acht Wochen vorher, also bis zum 20. Februar, schriftlich beim Vorstande einzureichen.

Die Anmeldung von Vorträgen wird möglichst zeitig erbeten.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 784. Krekeler, Dr. Karl, Betriebs-Chef der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, Marienstrasse 100.

„ 785. Ganz, Theodor, Freiburg i. B., Maximilianstrasse 15.

„ 786. Dammen, Dr. Curt, Freiburg i. B., Bernhardstrasse 4.

„ 787. Koch, Dr. A., Frankfurt a. M.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 31. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 728. Meiner, Arthur, Verlagsbuchhändler, Inhaber der Firma Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Rossplatz 17; durch Julius Wagner.

„ 729. Heimrod, Geo. W., Instruktor für physik. Chemie, Harvard Univ., Cambridge, Mass., 27 Perkins Hill, durch J. H. van't Hoff.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 30. 24. Januar 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DEN WIDERSTAND VON BLEIAKKUMULATOREN UND SEINE VERTEILUNG AUF DIE BEIDEN ELEKTRODEN.

Von *F. Dolezalek* und *R. Gahl.*



Infolge des guten Leitvermögens der Schwefelsäure, des geringen Plattenabstandes und des Nichtvorhandenseins von Diaphragmen ist der innere Widerstand des Bleiakkumulators ausserordentlich gering, und zeichnet sich in dieser Beziehung der Akkumulator vor allen anderen galvanischen Kombinationen äusserst vorteilhaft aus. Die Grösse des Widerstandes beträgt selbst bei den kleinsten Zellen, wie sie für Messzwecke gebraucht werden, nur wenige hundertstel Ohm und fällt bei den grösseren in der Technik gebrauchten Elementen bis auf wenige zehntausendstel Ohm herab. Allerdings kann bei schlechter Wartung der Zellen der innere Widerstand infolge von Sulfatisierung abnorm grosse Werte von 1 Ohm und mehr erreichen, doch ist dies nur bei sehr langem Stehenlassen in entladenem Zustande möglich und kommt bei normalem Betriebe einer Batterie niemals vor.

Infolge seiner geringen Grösse besitzt der innere Widerstand auch nur geringe praktische Bedeutung. Von wesentlichem theoretischen Interesse sind jedoch die Veränderungen, welche derselbe bei Ladung und Entladung erfährt, da diese einen Einblick in die Veränderungen der aktiven Substanz zulassen.

Die ersten einwandsfreien Messungen des inneren Widerstandes sind von Hallwachs[1]) ausgeführt.

Eine Zelle wurde geladen und entladen und in Intervallen von ein bis zwei Stunden der Strom unterbrochen und der Widerstand mittels Wechselströmen und Telephon nach der Methode von F. Kohlrausch gemessen. Es zeigte sich, dass der Widerstand im Verlaufe der Entladung allmählich, jedoch mit wachsender Schnelligkeit ansteigt und am Schluss der Entladung den 30fachen Betrag des Anfangswertes erreichen kann. Während der Ladung geht der Widerstand in gleicher Weise zurück, wie er bei der Entladung gestiegen ist.

1) Wied. Ann. **22,** 95 (1884).

Die Messungen von Hallwachs sind bei geöffnetem Stromkreis ausgeführt, sie unterliegen daher dem Einwande, dass sie nicht den Widerstand bei geschlossenem Strom wiedergeben, welcher sich event. ebenso wie die elektromotorische Kraft nach Stromunterbrechung sehr schnell ändern könnte. Die Untersuchungen von Haagn[1]) haben allerdings ergeben, dass der innere Widerstand nur sehr wenig von der Stromstärke abhängig ist. Die nachstehenden Messungen zeigen jedoch deutlich, dass sich derselbe nach Stromunterbrechung teilweise sehr schnell verändert (erholt) und auch von der Stromintensität merklich beeinflusst wird, so dass nur Messungen bei geschlossenem Stromkreis den wahren Widerstand ergeben können.

Trotz seines geringen Wertes ist der Widerstand des Akkumulators immerhin grösser, als der Leitfähigkeit der zwischen den Platten befindlichen Säure entspricht. Es muss daher an den Platten ein gewisser Uebergangswiderstand auftreten, welcher durch die Bedeckung der leitenden Substanzen (Bleischwamm und Bleisuperoxyd) durch nicht leitendes Bleisulfat, sowie durch die an den Platten entstehenden Konzentrationsänderungen der Säure herbeigeführt wird.

Es drängt sich nun die Frage auf, welche von beiden Elektroden die Hauptschuld an dem vergrösserten Widerstand, sowie an dem Anwachsen desselben während der Entladung trägt.

Diese Frage zu beantworten ist der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung. Bereits Haagn hatte versucht, die Widerstände der einzelnen Platten getrennt zu messen, indem er dieselben gegen Zinkplatten entlud und den Widerstand dieser Kombination bestimmte. Die angegebenen Zahlen lassen jedoch deutlich erkennen, dass bei diesen Messungen an der Zinkelektrode ein ungefähr fünffach grösserer Widerstand vorhanden war, als an den Akkumulatorplatten; die Zahlen geben daher haupt-

1) Zeitschrift f. physik. Chemie **23**, H. 1 (1897).

sächlich die Widerstandsänderungen an der Zinkelektrode wieder.

Einwandsfreie Messungen des Uebergangswiderstandes der einzelnen Elektroden lassen sich durch Messung gegen eine dritte, stromlose oder stromführende Elektrode ausführen. Im letzteren Fall muss man jedoch dafür sorgen, dass die an der Mess-Elektrode infolge des Stromdurchganges auftretenden Widerstandsänderungen verschwindend klein sind gegen diejenigen an den zu messenden Elektroden. In den nachstehenden Untersuchungen wurde der einfacheren Ausführung halber die zweite Methode verwandt.

Die Widerstandsmessung selbst macht bei offenem Stromkreis keinerlei Schwierigkeiten, sie kann in der Wheatstoneschen Brückenschaltung nach der Methode von F. Kohlrausch mit Wechselstrom und Telephon ausgeführt werden, wenn man darauf achtet, dass Induktorium und Telephon geringen Widerstand besitzen und der Vergleichswiderstand frei von Selbstinduktion ist.

Die Uebergangswiderstände an den Verbindungstellen machen einige Schwierigkeiten. Man kann sie nur durch Verlötung, Quecksilberverbindungen oder am besten durch Anwendung der Brückenschaltung von Matthiessen und Hockin[1]) unschädlich machen. Erheblich schwieriger ist die Ausführung der Messung bei geschlossenem Stromkreis. Hierfür geeignete Methoden sind von Boccali[2]), Uppenborn[3]), Fröhlich[4]) und Nernst[5]) erdacht; sie beruhen sämtlich auf Abänderungen der Wheatstoneschen Brückenschaltung.

In neuerer Zeit hat man auch wohl vorgeschlagen, den inneren Widerstand eines Akkumulators bei Stromdurchgang aus der in demselben auftretenden Wärme-Entwicklung zu berechnen. Derartige kalorimetrische Messungen würden natürlich einen total unrichtigen Wert liefern, da die Wärme im Akkumulator nur zum geringen Teil in Form von Joulescher Wärme,

1) Vergl. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik, 8. Aufl., 323.

2) Elektrotechnische Zeitschrift 1891, 51.

3) Elektrotechnische Zeitschrift 1891, 157.

4) Elektrotechnische Zeitschrift 1891, 370.

5) Haagn, Zeitschrift für Elektrochemie **3**, 421 (1897).

sondern hauptsächlich durch den ständigen Ausgleich der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen in Form von Verdünnungswärme der Schwefelsäure erzeugt wird. Ausserdem ist diese Berechnung auch wegen der merklichen latenten (sekundären) Wärme des Akkumulators unrichtig.

Auffallend ist es auch, dass selbst in der neuesten Zeit noch versucht worden ist, den inneren Widerstand des Akkumulators aus dem Spannungsunterschied der Zelle bei geschlossenem und offenem Stromkreis zu erschliessen, obgleich bereits durch die ältesten wissenschaftlichen Untersuchungen[1]) über den Akkumulator gezeigt wurde, dass der Spannungsverlust durch den inneren Widerstand gegen die bei Stromschluss auftretende Polarisation verschwindet. Die kürzlich[2]) veröffentlichten Messungen von Sieg und Schoop lassen daher keinen Schluss auf den inneren Widerstand der untersuchten Plattentypen zu.

Die nachstehenden Messungen sind mittels einer einwandsfreien Methode, und zwar nach dem von Nernst angegebenen und von Haagn ausgearbeiteten Verfahren der Widerstandsmessung durch Vergleich mit Kondensatoren in der Wheatstoneschen Brückenschaltung ausgeführt, jedoch mit einigen Verbesserungen.

Als Induktorium diente ein Seitenunterbrecher nach Nernst[3]). Da es sich hier um Messungen von sehr kleinen Widerständen handelte und demgemäss auch die ganze Messkombination geringen Widerstand hatte, schien es rationeller, primäre und sekundäre Wicklung zu vertauschen, um dadurch eine grössere Stromstärke in den Brückenwiderständen und demgemäss ein stärkeres Geräusch im Telephon zu erzielen. Der Unterbrecher wurde also an die Wicklung mit langem, dünnen Draht gelegt und mit der Lichtspannung von 110 Volt betrieben. Von der anderen Wicklung wurde dann der Wechselstrom abgenommen. Die Anordnung bewährte sich durchaus.

Die Vergleichskondensatoren bestanden aus etwa je 50 Stanniolblättern von 4 qdm Grösse mit Zwischenlagen aus paraffiniertem Papier.

1) Vergl. z. B. Häberlein, Wied. Ann. **31**, 393. (1887).

2) Elektrotechnische Zeitschrift 1900, 226.

3) Zeitschrift f. physik. Chemie **14**, 629 (1894).

Jeder Kondensator lag zwischen Holzbrettern und wurde mit einer hölzernen Schraubzwinge zusammengepresst. Als dritter Kondensator diente eine Aluminiumzelle.

Die Messbrücke bestand aus einem 3 mm starken, auf einem Brett montierten Rheotandraht von 1 m Länge. Der Messdraht war in sehr kurze Messingklötze eingelötet, die sich fortsetzten in ganz kurze, dicke Drahtstücke. Diese waren nach unten umgebogen und tauchten in grosse Quecksilbernäpfe ein. Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass alle solche Drahtenden, die in Quecksilber tauchten, tadellos amalgamiert waren. Als Verbindungen dienten in allen Punkten, an denen es darauf ankam, Uebergangswiderstand zu vermeiden derartige Quecksilberverbindungen (Fig. 171).

Die Brückenanordnung mag durch nebenstehende Skizze (Fig. 172) erläutert werden. In

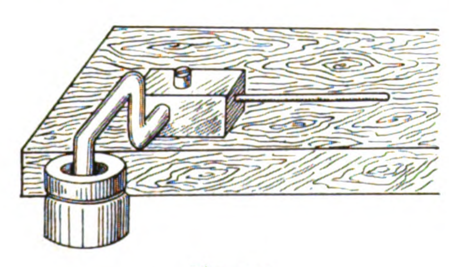


Fig. 171.

der gezeichneten Anordnung können natürlich Telephon und Induktorium vertauscht werden.

Der Unterschied von der Anordnung von Nernst und Haagn ist der, dass das zu messende Element hinter eine Messbrücke von entsprechendem Widerstand geschaltet wird. So lange der Widerstand so gross ist, dass man am Ende B der Brücke bleibt, wird die Empfindlichkeit nicht wesentlich geringer sein, als wenn man das Telephon an B legt und AB als variablen Widerstand einrichtet, wie es von Haagn geschehen ist. Man muss jedoch darauf achten, keine Messungen mit einem Messdraht zu machen, der so grossen Widerstand hat, dass das Minimum in der Mitte liegt. Leicht ist es dagegen, gute Messungen zu machen, wenn der Messdraht so geringen Widerstand hat, dass das Minimum über B hinausfällt. Man hat für diesen Fall nur nötig, bei A einen gemessenen Widerstand vorzuschalten. Die beschriebene Anordnung bietet gegenüber derjenigen von Nernst und Haagn den Vorzug, dass die Güte des Schleifkontaktes ohne Einfluss auf das Messungsresultat ist.

Das Telephon hatte nur wenige, ziemlich starke Windungen und demgemäss geringen Widerstand.

Die Verbindungsdrähte wurden so kurz wie möglich und sehr stark gewählt, so dass Widerstand und Induktion möglichst gering wurden. Das telephonische Minimum war rein und scharf.

Die Elemente, deren Widerstand bestimmt werden sollte, wurden mit Hilfe der Lichtleitung (110 Volt) geladen und entladen, und zwar mit konstanter Stomstärke, durch Vorschalten einer entsprechenden Zahl von Glühlampen. Die Lichtleitung R mit Strommesser (Fig. 172) liegt dann ebenso, wie der Spannungsmesser, parallel zum zu messenden Akkumulator. Da aber die Widerstände der beiden Nebenleitungen im Verhältnis zu dem des Akkumulators ungeheuer gross sind, konnte ihr Einfluss auf die Messung vernachlässigt werden.

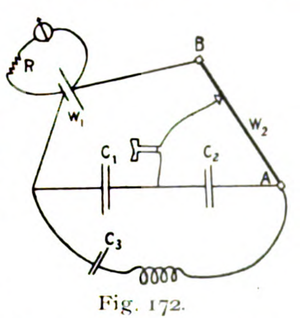


Fig. 172.
C_1, C_2, C_3 Kondensatoren; W_1 zu messendes Element; AB Brückendraht.

Die Messbrücke wurde vor Beginn der Messungen rein empirisch geaicht, in der Weise, wie es auch Haagn gethan hat, dass an Stelle des zu messenden Elements bekannte Drahtwiderstände eingeschaltet wurden. Mit Hilfe eines jeden dieser Widerstände wurde ein Punkt der Brücke bestimmt und durch Interpolation dann die ganze Teilung auf der Messbrücke festgelegt. Man konnte mit Hilfe derselben dann ohne Umrechnung aus der Stellung des Kontaktes den Widerstand des Elements ablesen. Nach Beendigung der Versuche wurde festgestellt, dass die erste Aichung noch gültig war.

Um ein Bild zu geben über die Widerstandsverhältnisse eines Akkumulators und über die Beobachtungsweise und Genauigkeit der Beobachtung, geben wir im folgenden eine Beobachtungsreihe wieder, die während der Entladung eines kleinen Akkumulators aufgenommen worden ist. Das Element bestand aus einer positiven Masserahmenplatte als Mittelplatte und

zwei negativen Dreieckgitterplatten. Die positive Platte hatte auf jeder Seite eine Massefläche von etwa 0,9 qdm, mit Rahmen eine Fläche von 1,2 qdm, die negativen Platten sind grösser und hatten etwa 1,3 qdm Fläche auf jeder Seite.

Folgendes sind die Versuchsergebnisse:

Entladung mit 2,5 Amp.

Stunden	Minuten	W	E
0	—	0,0121	1,98,
	15	0,0121	1,97,
	30	0,0123	1,96,
	45	0,0125	1,96,
1	—	0,0129	1,945,
	15	0,0134	1,935,
	30	0,0141	1,92,
	45	0,0148	1,90,
2	—	0,0165	1,88,
	15	0,0189	1,84,
	25	0,0233	1,77.

W = Widerstand, E = Klemmenspannung,
Temperatur: 20⁰ C.

Man findet diese Resultate in Fig. 173, Kurve I und Kurve I' graphisch dargestellt. Im folgenden sollen die Versuchsergebnisse zwecks grösserer Uebersichtlichkeit meist nur graphisch dargestellt werden. Man sieht namentlich aus der graphischen Darstellung sehr deutlich, dass im Beginn der Entladung der Widerstand nur langsam, gegen Ende dagegen immer schneller zunimmt. Die Kurve entspricht in ihrem Verlauf vollkommen den Beobachtungen, die Haagn darüber veröffentlicht hat.

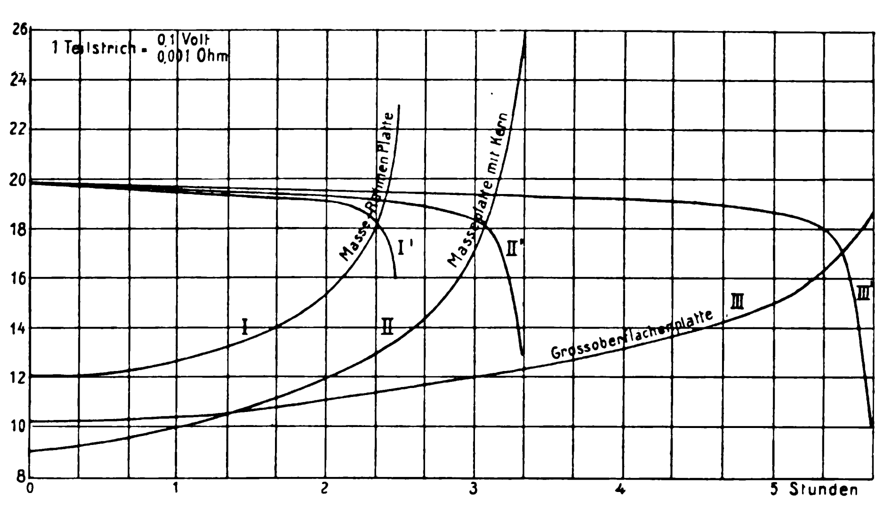


Fig. 173.

Dagegen erscheinen die Werte, die Haagn für die Widerstände der einzelnen Platten gefunden hat, wie erwähnt, nicht einwandsfrei.

Es erschien deshalb wünschenswert, die hier vorliegenden Verhältnisse auf eine andere, möglichst exakte Weise aufzuklären. Wir versuchten daher für die Messung eine Hilfselektrode in Form einer Bleischwammplatte zwischen eine Superoxydplatte und eine andere Bleischwammplatte einzuschieben und nun in verschiedenen Stadien der Ladung und Entladung Messungen vorzunehmen. Natürlich ist man, wenn man richtige Resultate erhalten will, gezwungen, die Messung in stromlosem Zustande vorzunehmen. Die Verwendung einer solchen Bleischwammplatte hat aber den Nachteil, dass man sie während des Nichtgebrauchs in Säure aufbewahren muss, da sie an der Luft verbrennen würde. Da man nun durch das häufige Ein- und Aussetzen der Platte Säure anderer Konzentration in das zu messende Element hineinbringt, so liegt hierin eine Fehlerquelle.

Diese Unannehmlichkeit hat dagegen nicht die Superoxydplatte. Sie kann an der Luft aufbewahrt werden, ohne sich dabei zu entladen. Sie ist daher für die folgenden Messungen verwendet worden.

Es möge zunächst eine Messung des Widerstandes eines geladenen Elementes angeführt werden. Eine positive Grossoberflächenplatte als Messelektrode wurde einerseits gegen eine zweite Grossoberflächenplatte und anderseits gegen eine Dreieckgitterplatte gemessen. Es ergaben sich die Werte:

I gegen Grossoberflächenplatte 0,0174 Ohm,
II gegen Dreieckgitterplatte . . 0,0189 Ohm.
17⁰ C., Säuredichte 1,18.

Um einen Vergleich über die Verteilung des Widerstandes zu haben, berechneten wir den Widerstand des Säureprismas zwischen den einzelnen Platten.

Die positiven Platten hatten einen Querschnitt von 135 qcm, die negativen von 133 qcm. Zwischen den beiden positiven Platten war ein Abstand von 1,4 cm, zwischen der positiven und negativen von 1,45 cm. Es berechnet sich dadurch der Säurewiderstand bei 18° und 1,18 Säuredichte auf:

I gegen Grossoberflächenplatte 0,0145 Ohm,
II gegen Dreieckgitterplatte . . 0,0152 Ohm.

Man erkennt, dass für den geladenen Akkumulator der Säurewiderstand das Wesentliche ist. Es bleibt indessen noch ein gewisser Widerstand übrig.

Man könnte versucht sein, diesen übrigbleibenden Widerstand als in der Platte selbst sitzend und durch den Widerstand des Bleikerns bedingt anzunehmen. Berechnet man sich indessen aus den Querschnitten unter Annahme einer gleichmässigen Stromverteilung diesen Widerstand, so sieht man, dass er bei diesen kleinen Platten nicht in Betracht kommt.

Der übrige Teil des Widerstandes hat also offenbar seinen Grund in der schlechteren Leitfähigkeit des Bleischwamms und Bleisuperoxydes als des kompakten Bleies, als auch in dem Umstand, dass die Stromlinien teilweise in die Poren der Masse eintreten und daher bei obiger Berechnung ein etwas grösserer Plattenabstand einzusetzen wäre, als die direkte Messung ergiebt.

(Schluss folgt.)

REPERTORIUM

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Darstellung von Legierungen von Wolfram und Molybdän im elektrischen Ofen. C. L. Sargent. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **22**, 784—791 (1900). Verf. erwärmte mit Hilfe des elektrischen Stromes in einem Kohlen- oder Kalktiegel Gemische von Zuckerkohle und den Oxyden. 2 g Wolfram(tri)oxyd, 2 g Chromoxyd und 2 g Kohle mit 72 bis 80 Volt und 100 bis 160 Amp. 5 Minuten lang erwärmt, ergaben ein graues Metall von 8,96 spez. Gew. und einem Gehalt von 97,64 % Wolfram und 2,87 % Chrom. — 2 g Wolframoxyd, 2 g Kobaltoxyd, 1 g Kohle mit 125 bis 150 Amp. eine Minute erwärmt, ergaben ein sehr magnetisches, zähes Metall von 51,86 % Wolfram und 48,26 % Kobalt. — 1 g Wolframoxyd, 3 g Kobaltoxyd und 2 g Kohle ergaben bei 110 bis 130 Amp. in zwei Minuten ein hartes Metall von 29,24 % Wolfram und 70,10 % Kobalt. — 2 g WO_3, 2 g Ni_2O_3 und 2 g C ergaben bei 100 bis 135 Amp. in zwei Minuten in einem mit Magnesia ausgeschmierten Graphittiegel einen schwach magnetischen, zähen, aber feilbaren Regulus von 50,22 % Wolfram und 49,88 % Nickel. — 3 g WO_3 + 2 g C + 1 g Ni_2O_3 gab in 1,5 Minuten bei 100 bis 175 Amp. die unmagnetische, brüchige Legierung von 91,19 % W und 8,08 % Ni. — Wismutoxyd und Wolframoxyd mit Kohle ähnlich behandelt, ergaben eine Legierung von nur 0,67 % Bi. Mit leichter schmelzbaren Metallen, z. B. Zinn, liessen sich keine Legierungen erhalten.

4 g Molybdäntrioxyd, 4 g Wismutoxyd und 1 g Kohle ergaben bei 90 bis 120 Amp. in zwei Minuten einen sehr harten Regulus von 6,5 % Wismut, 91,61 % Molybdän und 2,28 % Kohle. — 2 g MoO_3, 8 g Bi_2O_3 und 1,5 g C ergab eine Legierung von 92 % Mo, 4,8 % Bi und 3,9 % C. — 6 g MoO_3 + 2 g Bi_2O_3 + 1 g C ergab ein Metall von 97,91 % Mo, 1,1 % Bi und 1,21 % C. — 4 g MoO_3 + 4 g MnO (unrein) + 3 g C ergaben bei 100 bis 150 Amp. in zwei Minuten eine Legierung von 71,07 % Mo, 14,36 % Mn, 9,6 % Fe und 4,34 % C. — 3 g MoO_3 + 6 g MnO + 3 g C in zwei Minuten bei 100 bis 130 Amp. 60,08 % Mo, 21,11 % Mn, 16,64 % Fe und 3 % C. — 2 g MoO_3 + 6 g Cr_2O_3 + 2 g C ergab in drei Minuten bei 100 bis 150 Amp. eine harte und spröde Legierung von 12,82 % Mo, 76,71 % Cr, 7,5 % Fe und 2,55 % C. — Aus 4 g MoO_3 + 4 g Cr_2O_3 + 3 g C entstand eine spröde und harte Legierung von 40 % Mo, 53,35 % Cr, 6,2 % Fe und einer Spur von Kohle. — 2 g MoO_3 + 4 g Ni_2O_3 + 2 g C ergaben bei 75 bis 125 Amp. in zwei Minuten eine ähnliche Legierung von 17,7 % Mo, 80,9 % Ni und 1,63 % C. — Eine mit 4 g MoO_3, 2 g Ni_2O_3 und 2 g C gewonnene Legierung von 65 % Mo, 34,7 % Ni war weich und feilbar. — Weitere Legierungen waren: 50 % Ni, 42,5 % Mo, 3 % C und 4 % Si aus 4 g MoO_3, 2 g Ni und 2 g C in einem Graphittiegel mit 140 bis 160 Amp. — 17 % Mo in 82,3 % Co aus 2 g MoO_3, 4 g Co_3O_3 und 2 g C. — 35,64 % Mo, 62,9 % Co und 1,8 % C aus 3 g MoO_3, 3 g Co_2O_3 und 2 g C mit 100 bis 160 Amp. — Eine Legierung von 47,1 % Mo, 52,3 % Co, hart, brüchig, schwach magnetisch, entstand aus 3 g MoO_3, 3 g Co_2O_3 und 2 g C mit 175 bis 190 Amp. — Eine andere, mit 54,6 % Mo und 45,35 % Co, aus 4 g MoO_3 + 2 g Co_2O_3 + 2 g C mit 125 bis 175 Amp. dargestellt, war ebenfalls hart, bröcklig und schwach magnetisch. — Derselbe Versuch aber mit 110 bis 150 Amp. ergab 50 % Mo und 50 % Co:



diese Legierung war weich genug zum Feilen, aber noch brüchig und schwach magnetisch.

Wismut und Molybdän legieren sich, Wismut und Wolfram dagegen nicht. Kupfer lässt sich mit Wolfram vereinigen, mit Molybdän dagegen nicht. Sonst verhalten sich diese beiden Metalle sehr ähnlich. H. D.

Samariumcarbid. Moissan. Comptes rendus **131,** 924—926 (1900). 200 g Samariumoxyd Sa_2O_3 und 20 g Zuckerkohle, briquettiert, ergaben mit 900 Amp. bei 45 Volt vier Minuten erwärmt, 150 g des gelblichen, gut geschmolzenen Carbides. Es hat einen mehr metallischen Glanz als Neodym- und Praseodymcarbid, kleine Stücke sind durchscheinend, gelblich gefärbt; Dichte 5,86, Wasserstoff greift es bis 1000° nicht an, Chlor und Fluor entzünden es schon bei geringer Vorwärmung, Brom und Jod bei schwacher Rotglut. Im Sauerstoffstrom bei 400° verbrennt es, gut zerkleinert, völlig zu einem gelblichen Oxyd. Schwefel greift es ebenfalls an, aber erst bei höherer Temperatur.

Mit kaltem Wasser behandelt, liefert es flüssige und feste Kohlenwasserstoffe und Gase, letztere bestehend aus:

Acetylen	70—71 %
Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe	7,5—8 %
Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe d. Methylreihe	20,7—22,3 %

Die Zusammensetzung des Gases ist ähnlich der des Yttriumcarbids, das etwa 71,7 % Acetylen liefert, während Ceriumcarbid etwa 79 % giebt. Säuren werden durch das Carbid reduziert, wasserhaltige Säuren wirken um so heftiger, je konzentrierter sie sind. Die Analyse ergab:

	gef.	ber. für SaC_2
Samarium	86,1	86,2,
Kohlenstoff	13,5	13,8.

H. D.

Direkte Vereinigung von Stickstoff mit den Metallen der Gruppe der seltenen Erden. Camille Matignon. Comptes rendus **131,** 837—839 (1900). Verf. erwärmte ein Gemisch von Magnesium und dem zu untersuchenden Metalloxyd bei Gegenwart von Stickstoff und fand, dass sich letzteres mit Thorium, Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium leicht zu Nitriden vereinigt, während Argon auf dieselben nicht wirkt. Moissan hat die gleiche Beobachtung bei Praseodym und Neodym gemacht und veröffentlicht. (**Ueber die Existenz von Neodym- und Praseodymnitrid,** ib. **131,** S. 864). Die Nitride entstanden durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die Carbide. — In einer späteren Notiz: **Vereinigung von Wasserstoff mit den Metallen der seltenen Erden,** erhielt Matignon auf ähnlichem Wege auch Hydride der Metalle Neodym, Praseodym und Samarium. Dass Thorium, Cer und Lanthan Wasserstoff absorbieren, war bereits bekannt. Ib. **131,** 891—892 (1900). H. D.

SPRECHSAAL.

Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers.

In einer soeben bei Wilhelm Knapp in Halle a. S. erschienenen Broschüre dieses Titels hatte ich, um die geringen Fortschritte zu beleuchten, welche von seiten der Unterrichtsverwaltungen für die Entwicklung des Studiums der anorganischen Chemie an den deutschen Universitäten geschehen sind, den Inhalt einer von mir im Jahre 1897 verfassten Denkschrift: „Ueber den Zustand der anorganischen Chemie in Preussen und Deutschland" angefügt. In dieser Denkschrift war die Errichtung der Abteilungsvorsteher an den chemischen Universitätslaboratorien, welche um jene Zeit vor kurzem begründet worden war, als ein Fortschritt zur Besserung dieser Unterrichtsfragen begrüsst worden, insbesondere in der Meinung, dass denselben eine Selbständigkeit ihrer Stellung gewährleistet werden würde und ihre Besetzung sachlich, d. h. mit speziellen Vertretern der anorganisch- oder physikalisch-chemischen Disciplin erfolgen würde. Der Recensent meiner kleinen Schrift (vergl. diese Zeitschrift **7,** Nr. 28, S. 415), Herr R. A., der mit derselben im übrigen einverstanden ist, findet nun, dass ich über die Abteilungsvorsteher „recht mangelhaft informiert" sei, indem denselben weder eine Selbständigkeit ihrer Stellung gewährleistet ist, noch von seiten der Regierung eine Garantie vorhanden ist, dass die Stellen richtig besetzt werden!! Hierzu möchte ich bemerken, dass nach meinen jetzigen Informationen mein Urteil über die Einrichtung der Abteilungsvorsteher wohl völlig mit demjenigen des Herrn Recensenten R. A. übereinstimmt, ich wollte nur den seiner Zeit 1897 in der Erwartung, dass diese Stellen sich so entwickeln würden, geschriebenen Passus beim Abdruck der Denkschrift nicht erst besonders abändern. Somit wäre das Resultat aber dies, dass für die Angelegenheit und Frage der Entwicklung der anorganischen Chemie an den deutschen Universitäten von seiten der Regierung **noch weniger** geschehen ist, als ohnehin in meiner Schrift schon behauptet ist!

Zürich, 10. Januar 1901.

Richard Lorenz.



NEUE BÜCHER.

Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. Von Dr. H. Wichelhaus, Geheimer Regierungsrat, Professor und Direktor des technologischen Instituts der Universität zu Berlin. Zweite, durch Nachträge ergänzte Ausgabe. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1900.

Wie die erste, so enthält auch die vorliegende Ausgabe dieser Abhandlung hochinteressante Betrachtungen; es sind aber leider nur einzelne Gebiete der chemischen Technik in den Kreis der Erörterungen seitens des Herrn Verfassers hineingezogen, und wenn, wie die Ankündigung sagt, die Schrift in ganz kurzer Fassung die Hauptresultate der Chemie, die sich in Zahlen und Werten ausdrücken lassen, zusammenstellen soll, so sei darauf hingewiesen, dass die heutige Statistik noch eine Fülle von Zahlenmaterial bietet, dessen Einschluss das Interesse an der vorliegenden Arbeit ohne Zweifel noch erhöht, wenn es auch deren Ergebnis kaum verschoben haben würde. B.

Die Theorie des Bleiakkumulators. Von Dr. F. Dolezalek. VI und 122 Seiten. Preis 6 Mk. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1901.

Schon oft sind besonders wichtige Erfindungen der Technik zu einem hohen Grade der Ausbildung gelangt, ohne dass die theoretische Wissenschaft an ihrer Durcharbeitung wesentlichen Anteil genommen hätte, und oft bieten solche Erfindungen nachher der Theorie eine Fülle wertvollster Probleme, deren Ergründung in rein wissenschaftlicher Forschung ihrerseits erst der Praxis ermöglicht, den höchsten Gipfel der Vollendung zu erklimmen. Ein Beispiel dieser Art, das seines Abschlusses noch immer harrt, bietet die Photographie, bei der die Theorie noch ziemlich entfernt scheint, mit den Erfahrungen der Technik gleichen Schritt zu halten, ein anderes ist der Bleiakkumulator, der lange der wissenschaftlichen Forschung Probleme gestellt hat, bis nunmehr die Theorie in seiner Vervollkommnung die Führerrolle übernommen zu haben scheint. Das vorliegende Werk giebt für letzteres den Beweis, indem es eine zusammenfassende Darstellung aller Arbeiten giebt, welche die Theorie des Akkumulators geschaffen und ausgebaut haben. Es sei hervorgehoben, dass mancherlei neue Resultate von Arbeiten des Verf. das Buch auch demjenigen wertvoll machen werden, der die vorhandene Litteratur beherrscht, ganz abgesehen davon, dass die einheitliche und mit zuverlässiger Kritik erbrachte Zusammenstellung auf diesem weit zerstreuten Gebiet bereits einen eigenen Wert beanspruchen darf. Für die Gediegenheit des Buches bürgt ferner, dass der Verf. der Nernstschen Schule entstammt und sich auf dem Gebiet der Akkumulatorentheorie bereits mehrfach durch wertvolle Arbeiten hervorgethan hat.

Zur Skizzierung des Inhaltes sei die Kapiteleinteilung mitgeteilt: 1. Chemische Theorie der Stromerzeugung. 2. Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung. 3. Osmotische Theorie der Stromerzeugung. 4. Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Säurekonzentration. 5. Aenderung der Elektrodenpotentiale mit der Säurekonzentration. 6. Der Temperaturkoëffizient. 7. Einfluss des äusseren Druckes. 8. Verhalten bei Ladung und Entladung. 9. Die Reversibilität. 10. Vorgänge in der offenen Zelle. 11. Der innere Widerstand. 12. Kapazität. 13. Wirkungsgrad und Nutzeffekt. 14. Vorgänge in der Zelle während der Formation. 15. Messungsmethoden. 16. Tabelle über Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen.

Wir erfahren zunächst, dass der Akkumulator streng reversibel arbeitet, indem an beiden Elektroden die Sulfatbildung elektromotorisch wirksam vor sich geht, die thermodynamischen und ionentheoretischen Konsequenzen hieraus werden gezogen und bis ins einzelne bestätigt, die scheinbar unvollkommene Reversibilität auf die Ueberführungs- und Diffusionsvorgänge quantitativ zurückgeführt und die theoretischen Gründe für die wichtigsten allgemeinen Eigentümlichkeiten angeführt. Es ist auch nicht versäumt, auf die noch der Lösung harrenden Fragen hinzuweisen.

Alles in allem wird der Praktiker befriedigt sein, eine seiner wichtigsten Stromquellen so bis in ihr innerstes Wesen erforscht zu sehen, und der Theoretiker wird an der Hand des Buches finden, dass kaum ein elektrochemischer Apparat für alle Zweige physikalisch-chemischer Wissenschaft ein so dankbares und lehrreiches Studienobjekt bietet, wie der Bleiakkumulator.

R. A.

Die Guttapercha. Von Dr. Eugen Obach, Mitglied des chemischen Instituts der Siemensschen Gesellschaft und des elektrotechnischen Vereins zu London, sowie mehrerer anderer gelehrten Gesellschaften. Verlag von Steinkopff & Springer. Preis broschiert 6 Mk., in eleg. Leinenband 7,50 Mk.

Leider können wir dem Herrn Verfasser des vorliegenden, für den Botaniker, den Chemiker und den Elektrotechniker gleich interessanten Werkes unsere Anerkennung nicht mehr selbst aussprechen. Er erlag kurz vor der Herausgabe des aus einer Reihe von in London gehaltenen Vorträgen entstandenen Werkes einer längeren Krankheit. Herr Dr. Obach war bekanntlich fast 25 Jahre Chemiker des Hauses Siemens Brothers in Woolwich-London und in dieser Stellung ganz besonders mit dem Studium der Guttapercha und ihrer Verwertung vertraut geworden. Keine geeignetere Kraft hätte sich für eine bessere Arbeit über diesen Gegenstand finden können. Sein Name ist uns ja schon aus verschiedenen Arbeiten, welche mit den Fortschritten der angewandten Chemie verknüpft sind, rühmlichst bekannt; seine Arbeit über die Guttapercha bildet jedoch ohne Zweifel das wertvollste Vermächtnis, welches er seinen Fachgenossen hinterlassen hat. B.

Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolierung. Vierte Auflage des Werkes. Neu bearbeitet von W. Panhauser sen. und Dr. W. Panhauser jun. Wien 1900. Verlagsbuchhandlung Spielhagen & Schurich.

Den Herren Verfassern steht eine so reiche Erfahrung nicht nur in der Ausübung aller Zweige der Galvano-



technik, sondern auch in der Herstellung und Beschaffung für diese Zwecke geeigneten Apparate, Geräte und Chemikalien zur Seite, dass das in dem vorliegenden Buche niedergelegte Material jedem Elektrochemiker, besonders natürlich dem Galvanotechniker, wertvolle Aufschlüsse über alle in der Praxis auftretenden Fragen bietet und daher warm zu empfehlen ist. B.

Statistische Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft, A.-G. Frankfurt a. M. August 1900.

Auf diesen auch für den Elektrochemiker beachtenswerten Bericht sei wiederholt empfehlend hingewiesen. B.

Lehrbuch der praktischen Photographie. Von Dr. Adolf Miethe, Professor an der Königl. Techn. Hochschule in Berlin. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Heft 1. Halle a. S. Verlag von Wilhelm Knapp. 1901. Das Werk erscheint in 9 bis 10 Heften à 1 Mk.

Es liegt uns zwar vorläufig nur die erste Lieferung dieses Werkes vor, doch können wir ja aus der ersten Auflage und nach allen anderen Leistungen des Herrn Verfassers mit Sicherheit ein in jeder Beziehung empfehlenswertes Werk erwarten. Auch in der Neuauflage soll, wie bisher, der Zweck verfolgt werden, dem praktischen Photographen in allen den Fällen Rat zu erteilen, wo die Thatsachen der praktischen Erfahrungen durch eine mehr theoretische Auskunft unterstützt werden müssen. Praktische Photographen findet man heute in allen Fachkreisen, und nicht zum wenigsten unter den Vertretern der Elektrochemie. Für diese wird das Miethesche Werk daher von ganz besonderem Interesse sein. B.

Les Rivières de la Norvège. Par G. Saetren, Directeur en chef de l'administration des canaux du royaume de Norvège. Christiania, Imprimerie Marius Stamnes. 1900. Preis 1 Kr.

Für jeden, welcher sich für die Fortschritte der elektrochemischen Technik und ihrer Hilfsquellen interessiert, wird der vorliegende kurze und übersichtliche Bericht des wohlbekannten Direktors der Verwaltung der norwegischen Wasserwege von ganz besonderem Interesse sein. B.

Berg- und Hüttenkalender für das Jahr 1901. 46. Jahrgang. Essen. Druck und Verlag von G. D. Baedeker. Mit den Beilagen: Bezugsquellen- und Adressen-Verzeichnis; Personalien der technischen Vereine. Technische Hochschulen und Bergakademieen. Gewerbliche Gesetze und Bekanntmachungen; Gewerblicher und litterarischer Anzeiger.

Der bekannte und weit verbreitete Kalender bedarf keiner weiteren Empfehlung unsererseits; er hat sich seit Beginn seines Erscheinens stets der grössten Anerkennung der berg- und hüttenmännischen Kreise erfreut. B.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung 1901 soll vom 17. bis 20. April in Freiburg i. B. stattfinden. Anträge sind satzungsgemäss spätestens acht Wochen vorher, also bis zum 20. Februar, schriftlich beim Vorstande einzureichen.

Die Anmeldung von Vorträgen wird möglichst zeitig erbeten.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 7. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 730. Oberschlesische Eisenindustrie, A.-G., Abteilung Drahtwaren (Generaldirektor Rud. Hegenscheidt) in Gleiwitz; durch R. Abegg.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 788. Schröder, Johann, Bergingenieur, Professor der Chemie am Kaiserl. Berginstitut St. Petersburg.

Adressenänderungen.

Nr. 38. Quincke, jetzt: Leverkusen bei Mülheim am Rhein.

„ 706. Möller, jetzt: Hamburg, St. Anscharplatz 5, I.

„ 787. Koch, jetzt: Frankfurt a. M., Oberweg 44, II.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 31. 31. Januar 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DEN WIDERSTAND VON BLEIAKKUMULATOREN UND SEINE VERTEILUNG AUF DIE BEIDEN ELEKTRODEN.

Von *F. Dolezalek* und *R. Gahl*.

(Schluss.)

Wir gehen nunmehr zu Versuchen über, die das Ziel hatten, den Widerstand des Akkumulators in verschiedenen Stadien der Entladung, und zwar gesondert, an den beiden Elektroden zu messen.

Wir entluden ein Element, bestehend aus einer positiven Grossoberflächenplatte und einer negativen Dreieckgitterplatte mit 4 Amp., unterbrachen von Zeit zu Zeit den Strom, setzten die Bleisuperoxyd-Hilfselektrode ein und massen den Widerstand. Die Messung wurde etwa fünf Minuten nach dem Ausschalten des Stromes vorgenommen. Fig. 174 giebt die Resultate einer solchen Versuchsreihe wieder. Die Werte sind unregelmässig, was seinen Grund darin hat, dass der Widerstand sich nach dem Ausschalten ändert (siehe Fig. 177). Dadurch, dass man die Ablesungen nicht immer in entsprechenden Momenten macht, kommen Fehler hinein. Es ist indessen augenscheinlich, dass der Widerstand der positiven Platte erheblich zunimmt, während er bei der negativen Platte nur wenig gestiegen ist.

Diese Methode der Messung hatte den Nachteil, dass man nur in Ruhepausen messen konnte. Hätte man während der Ladung und Entladung gemessen, so hätte man die Hilfselektrode auf der einen Seite entladen, auf der anderen geladen und dadurch Fehler in die Messungen hineingetragen. Ausserdem ist die Beanspruchung der Platten bei dieser Anordnung eine andere, als sie in der Praxis vorkommt, wo die Platten von beiden Seiten gleichmässig beansprucht werden.

Wir haben nun, um zunächst positive Platten zu messen, eine solche zwischen zwei negativen Platten von beträchtlich grösserer Kapazität derselben Konstruktion wie oben eingebaut. Da schon aus der obigen Versuchsreihe hervorging, dass die Widerstandszunahme der Negative sehr gering war, so war anzunehmen, dass bei geringerer Beanspruchung derselben und im Verhältnis dazu grösserer Beanspruchung der Positive, die Widerstandszunahme der Negative nur unwesentlich und nur als Korrektionsglied hereinspielen konnte, wenn man einfach den totalen Widerstand eines solchen Akkumulators mass. Man konnte so bei geschlossenem Lade- und Entladestrom messen und konnte den Widerstand verschiedener Konstruktionen positiver Platten dadurch vergleichen, dass man nacheinander positive Platten verschiedener Systeme zwischen dieselben Negative einbaute und die entsprechenden Messungen ausführte.

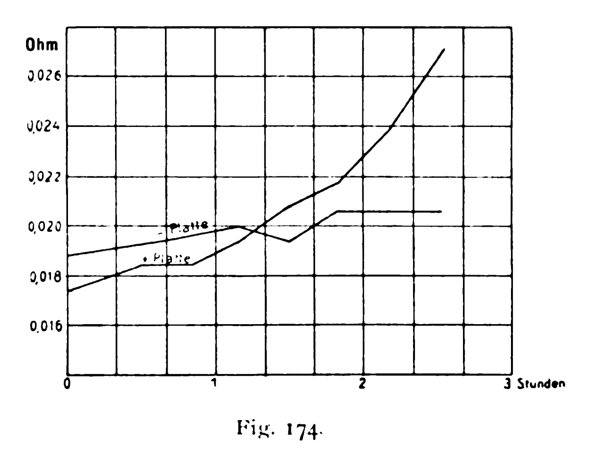


Fig. 174.

Fig. 173 zeigt Messungsresultate über Entladung von drei verschiedenen Platten, einer reinen Masseplatte mit Rahmen (Kurve I), einer Masseplatte mit Kern (Kurve II) und einer Grossoberflächenplatte (Kurve III). Die Masseplatten, die vorher nur wenige Ladungen und Entladungen bekommen hatten, zeigen das den positiven Masseplatten eigentümliche Verhalten geringer Anfangskapazität. Man sieht aus den Kurven sehr deutlich den Zusammenhang zwischen Widerstand und Spannungsabfall. Die entsprechenden Klemmen-Spannungskurven sind mit eingezeichnet und zeigen einen solchen Verlauf, dass der steile Abfall der Spannung einer rapiden Zunahme des inneren Widerstandes parallel geht. Die Grossoberflächenplatte und die Masseplatte

wurden mit je 3 Amp., die reine Masseplatte, die kleiner war, mit 2,5 Amp. entladen. Einen geringen Unterschied in der Form der Kurve zeigt vielleicht die Grossoberflächenplatte, deren Widerstand etwas gleichmässiger steigt, als der der anderen, doch ist darauf kein Wert zu legen.

In Fig. 175 sind dieselben Beobachtungen reduziert auf gleiche Plattengrösse, gleichen Plattenabstand und gleiche Kapazität. Wie die Figur zeigt, erhält man dadurch, dass man den Widerstand auf gleiche Bruchteile der Kapazität bezieht, sehr nahe zusammenfallende Kurven. Figuren zeigen wohl deutlich, dass der Widerstand der üblichen Plattenkonstruktionen bei Entladung mit gleichem Strom nicht wesentlich verschieden ist.

In Fig. 176 sind Entladungen derselben positiven Platte mit zwei verschiedenen Stromstärken dargestellt. Man erkennt, wie Spannungskurven und Widerstandskurven sich genau entsprechende

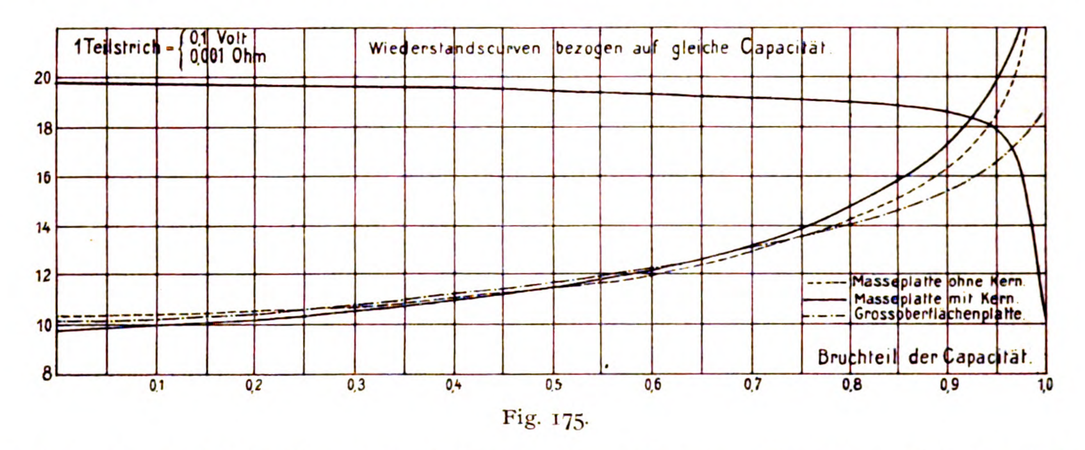


Fig. 175.

Gestalt haben. Da bekanntlich der Abfall der Spannungskurven nicht immer nach Entnahme gleicher Elektrizitätsmenge eintritt, sondern bei Anwendung starker Ströme früher als bei

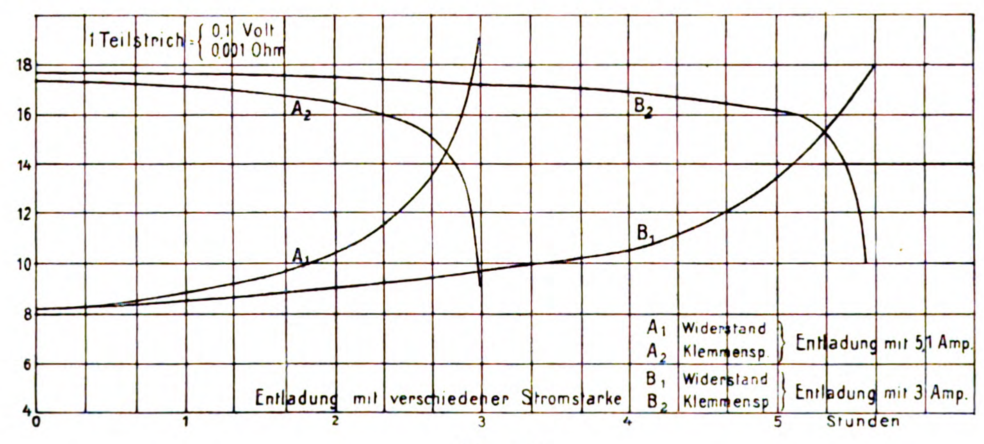


Fig. 176.

schwachen, so folgt aus den Figuren auch ohne weiteres, dass der Widerstand der positiven Platte nicht nur abhängig ist von der Elektrizitätsmenge, die dem Element entnommen wurde, sondern auch von der Stromstärke, mit der entladen wurde, in der Weise, dass die Anwendung starker Ströme die Widerstandszunahme beschleunigt.

Natürlich muss man die Verdünnung der Säure berücksichtigen und die relativ kleine Grösse, um welche der Widerstand zunimmt durch Verdünnung der Gesamtsäure, abziehen, da ja dieser Einfluss nicht gleichmässig alle Platten trifft, sondern am meisten die mit grosser Kapazität. Unter Kapazität ist hier die Elektrizitätsmenge verstanden, die bei der angewendeten Stromstärke dem Element entzogen werden kann, bis die Spannung um 1 Volt gefallen ist. Die

Haagn hat bei seinen Untersuchungen den Widerstand unabhängig von der Stromstärke



gefunden, was wohl daher rührt, dass er die Messungen im vollgeladenen Zustand der Zelle ausgeführt hat. Der Einfluss der Stromstärke tritt aber, wie aus Fig. 176 zu ersehen ist, erst deutlich hervor, wenn die Stromlinien tiefer in das Innere der aktiven Masse eingedrungen sind.

Theoretisch ist das auch vollkommen einleuchtend, da naturgemäss die Säure in den Platten durch starke Entladeströme am Ende der Entladung in erheblich stärkerem Maasse verdünnt werden muss, als durch schwache. Eine stärkere Verdünnung der Säure verursacht aber einen grösseren Widerstand.

Wenn der Entladestrom, nachdem das Element vollständig entladen ist, unterbrochen wird, so fällt der Widerstand des Elementes zuerst schnell, dann immer langsamer ab, bis die Säure des Elementes sich vollständig ausgeglichen hat.

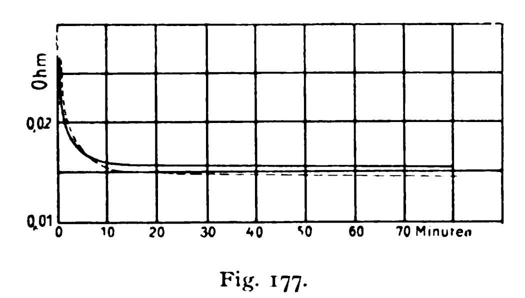


Fig. 177.

Wir haben darüber Beobachtungen ausgeführt, die in Fig. 177 graphisch dargestellt sind.

Der Widerstand am Ende der vorhergegangenen Entladung betrug 0,0267 Ohm. Nach Ausschalten des Entladestromes ging er in der der ausgezogenen Kurve entsprechenden Weise zurück. Es mag noch hinzugefügt werden, dass nach 14 stündiger Ruhe der Widerstand auf 0,0146 Ohm, also auf fast die Hälfte, gesunken war.

Man kann leicht nachweisen, dass die „Erholung" des Widerstandes nach Oeffnen des Stromkreises eine durch Nachdiffundieren von Säure in das Innere der aktiven Masse verursachte Erscheinung ist. Berechnet man nämlich aus der Diffusionsgeschwindigkeit die Aenderung des Widerstandes mit der Zeit, so erhält man mit den Messungen gut übereinstimmende Werte. Da das spezifische Leitvermögen der Schwefelsäure nach F. Kohlrausch[1]) bis 20% Säure ungefähr linear mit der Konzentration ansteigt und auch die Diffusionsgeschwindigkeit in erster Annäherung proportional dem Konzentrationsunterschied der Säure im Innern der Elektrodensubstanz und ausserhalb derselben gesetzt werden kann, so ergiebt sich für die Leitungsfähigkeit (l_t) des Akkumulators zur Zeit t unmittelbar die Gleichung:

$$l_t = l_n - a e^{-\beta t}.$$

Und daher für den Widerstand:

$$W_t = \frac{1}{l_t} = \frac{1}{l_n - a e^{-\beta t}}.$$

Hierin bedeutet l_n die Leitungsfähigkeit nach vollständiger Erholung ($t = \infty$), a den Unterschied zwischen End- und Anfangswert derselben ($l_n - l_0$), e die Basis der natürlichen Logarithmen und β eine Konstante, welche dem Diffusionskoëffizienten, Porenquerschnitt, Porentiefe der aktiven Masse und dergl. Rechnung trägt. In

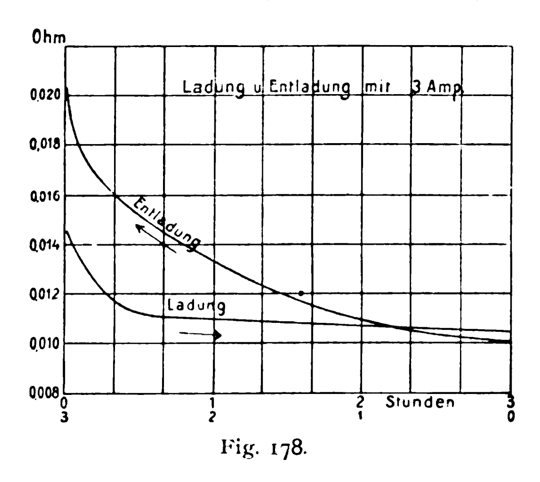


Fig. 178.

Fig. 177 sind die mittels dieser Gleichung erhaltenen Werte durch die punktierte Kurve wiedergegeben ($l_n = 68{,}5$, $a = 31{,}1$, $\beta = 0{,}249$), welche sich gut an die gemessene anschliesst.

Da der Widerstand schon durch die Ruhe so stark zurückgeht, so bleibt für die Ladung nur noch eine kleine Widerstandsabnahme übrig, die ganz ähnlich, aber in umgekehrtem Sinne verläuft, als die Entladekurve. Fig. 178 zeigt die Lade- und Entladekurve derselben positiven Platte. Auf die Entladung folgte die 14 stündige Ruhe, und darauf wurde wieder geladen. Um einen Vergleich zu gestatten, sind die Kurven so gezeichnet, dass die obere Abscissenbezeichnung sich auf Ladung, die untere auf Entladung bezieht. Im allgemeinen fallen solche Kurven in dem Gebiet, welches sich auf das geladene Element bezieht, zusammen, für das entladene Element fallen sie auseinander.

1) Vergl. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 110.

Es ist häufig behauptet worden, dass der Widerstand eines Akkumulators während der Gasentwicklung wesentlich grösser ist als im Ruhezustand, demgemäss müssten die Ladekurven gegen Ende der Ladung plötzlich ansteigen; wir haben nichts davon konstatieren können. Auch beim Uebergang von Ladung zur Entladung haben wir keine schnelle Widerstandsabnahme gefunden, es ist damit die Annahme einer wesentlichen Vergrösserung des Widerstandes eines Akkumulators durch Gasentwicklung widerlegt.

Allerdings zeigt gerade die Fig. 178, dass gegen Ende der Ladung der Widerstand etwas grösser ist, als er vorher beim Beginn der Entladung war. Diese Vergrösserung des Widerstandes ist aber in diesem Falle der 14stündigen Ruhe in entladenem Zustande zuzuschreiben. Durch andauernde Ruhe in entladenem Zustande tritt, wie schon oben erwähnt wurde, eine Sulfatierung der positiven Platten ein, die nur durch Ueberladung zu beseitigen ist.

Die bisher für die positiven Platten erhaltenen Resultate sind nur dann, wie schon oben betont wurde, gültig, wenn die Aenderung des Widerstandes der negativen verschwindet. Um sicher festzustellen, wie weit das bei dieser Versuchsanordnung der Fall ist, wurde ein Versuch in dieser Richtung gemacht. Zwischen die beiden negativen Platten wurde eine positive Grossoberflächenplatte eingebaut. Das so gebildete Element wurde bis 1 Volt Klemmenspannung entladen, indem ihm 16,6 Ampèrestunden entzogen wurden. Der Widerstand war dabei von 0,0102 auf 0,0213 gestiegen. Nunmehr wurde eine neue Grossoberflächenplatte eingesetzt und weiter entladen. Klemmenspannung und Widerstand fielen in der ersten halben Stunde fast gar nicht ab, ein Zeichen, dass das negative Plattenpaar noch gute Kapazität hatte. Der Widerstand betrug jetzt 0,0116 Ohm.

Der Widerstand eines Kubikcentimeters der ursprünglichen Säure betrug 1,39, nach Entnahme von 16,6 Ampèrestunden aber 1,58. Das Verhältnis der Gesamtwiderstände $\frac{0,0102}{0,0116}$ ist also nahezu gleich dem Verhältnis des Widerstandes von 1 ccm der Anfangssäure zu dem Widerstand von 1 ccm der Endsäure, die geringe Abweichung erklärt sich leicht durch etwas grösseren Zuleitwiderstand oder eine geringe Temperaturdifferenz oder dergl. Man kann also sagen, dass die negativen Platten ihren Widerstand in nicht merkbarer Weise verändert haben, die oben beschriebenen charakteristischen Eigenschaften also den positiven Platten allein zukommen.

Um aber doch ein Urteil über das Verhalten der negativen Platten zu haben, wurden solche zunächst zwischen zwei Bleiblechen soweit entladen, dass die Spannung von ihrem, der betreffenden Entladestromstärke entsprechenden konstanten Anfangswert um etwa 0,2 Volt gefallen war. Dann wurden positive Platten neben die negativen gesetzt und nun weiter entladen. Von Zeit zu Zeit wurde Widerstand und Klemmenspannung gemessen. Fig. 179 giebt ein paar Beispiele derartiger Kurven. Merkwürdig ist, dass eine Widerstandszunahme erst eintritt, wenn die Spannung schon ziemlich stark gesunken ist. Die Widerstandszunahme ist zwar viel weniger beträchtlich als bei den positiven, aber doch sehr rapid.

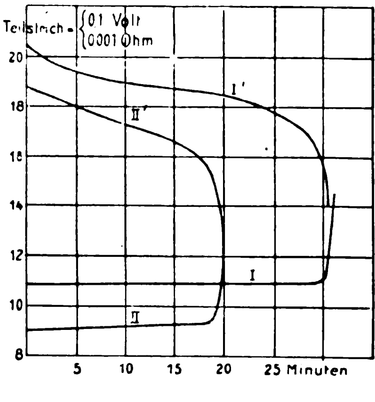


Fig. 179.

Die mit I bezeichneten Kurven beziehen sich auf das Ende der Entladung einer Masserahmenplatte, die Kurven II auf eine Masseplatte mit Kern. Charakteristisch ist, dass der plötzliche Anstieg des Widerstandes, der am Ende der Entladung eintritt, am bedeutendsten bei reinen Masseplatten ist; weniger bedeutend ist er bei den Masseplatten mit Kern, und bei negativen Gitterplatten am geringsten.

Aus diesen Beobachtungen kann man schliessen, dass in der Praxis, wo die Entladung niemals so weit geführt wird, wie es bei diesen

Messungen der Fall ist, die Widerstandszunahme der negativen Platte bei der Entladung überhaupt nicht ins Gewicht fällt. Nur die Widerstandszunahme der positiven bei der Entladung ist von Bedeutung.

Von noch grösserer Bedeutung für die Praxis sind aber, wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, die Spannungsverluste durch Konzentrationsänderungen an den Elektroden, und bei den grösseren Plattentypen durch den Widerstand des Masseträgers, namentlich der negativen Platten. Gegen diese wesentlichen Faktoren tritt der eigentliche Widerstand des Akkumulators, der sich aus Säurewiderstand und aus dem Uebergangswiderstand zwischen Säure und Platte zusammenstellt, völlig zurück.

ÜBER DIE AUTOXYDATION UND IHREN ZUSAMMENHANG MIT DER THEORIE DER IONEN UND DER GALVANISCHEN ELEMENTE.

Von *F. Haber*.



Der Gedanke, den ich in folgendem entwickle, ist einerseits ein so nahe liegender, dass ich ihn in den Mitteilungen[1]), die ich verwandten Gegenständen gewidmet habe, bisher als Voraussetzung benutzt habe, ohne ihn genauer zu erläutern. Wenn man ihn näher verfolgt, bietet er anderseits gewisse Schwierigkeiten, die ich hier mit beheben möchte.

Es handelt sich um jene altbekannte und in zahlreichen experimentellen Fällen bestätigte Erscheinung, dass oxydable Körper die Neigung haben, in Gegenwart von Wasser mit Luftsauerstoff nach der Formel

$$(1)\quad M + O_2 + 2\,H_2O = M(OH)_2 + H_2O_2$$

zu reagieren. M bezeichnet ein zweiwertiges, oxydables Gebilde. Man nennt diesen Vorgang einen Autoxydationsprozess, und man kann ihn um der Häufigkeit willen, mit der er auftritt, und in Rücksicht darauf, dass es Autoxydationsprozesse in Abwesenheit und in Gegenwart von Wasser giebt, für den typischen „nassen“ Autoxydationsvorgang erklären.

Zweierlei ist bei diesem Prozess von vornherein gewiss, einerseits, dass er freiwillig bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, anderseits, dass er zu einem metastabilen Zustand führt. Bredig und Müller v. Berneck[2]) haben gezeigt, dass Hydroperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur durch Platinflüssigkeit in praktisch zu Ende laufender Reaktion in Wasser und Sauerstoff nach der Gleichung

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

zerfällt, dass also Hydroperoxydlösungen von analytisch nachweislicher Konzentration metastabile Gebilde sind. Der Charakter eines freiwilligen Vorganges aber ist der Reaktion durch eine ausgebreitete Erfahrung gesichert.

Es liegt nun sehr nahe, zu fragen, ob dieser Vorgang in einem galvanischen Element sich abspielen kann, welche Bedingungen ein solches Element erfüllen muss und welche Rückschlüsse auf den Vorgang aus der Bethätigung desselben sich herleiten.

Es wird sich empfehlen, dabei einen speziellen Autoxydationsfall zu Grunde zu legen, etwa das von Schönbein entdeckte Beispiel

$$Pb + H_2SO_4 + O_2 = PbSO_4 + H_2O_2.$$

Ein Element, in welchem dieser Vorgang sich abspielt, muss unzweifelhaft eine Bleianode besitzen, die in Schwefelsäure taucht und von Bleisulfat umgeben gedacht werden darf. Der Anodenvorgang wird in diesem Falle auf das einfachste durch die Gleichung ausgedrückt

$$Pb + 2\,F(++) = Pb^{\cdot\cdot},$$

wobei lediglich zu beachten ist, dass die Konzentration der Blei-Ionen im Elektrolyten bei diesem Prozess nicht wesentlich wächst, sondern, in Ansehung des festen Wertes, den das Löslichkeitsprodukt $Pb^{\cdot\cdot} \times SO_4''$ besitzt, durch Ausfallen festen Sulfates annähernd konstant erhalten wird. Der Einfluss, den die abnehmende Schwefelsäurekonzentration beim Fortgang des Prozesses übt, kann in Le Blancs[1]) Beschreibung

1) Physikalische Zeitschr. **1**, 419 (1900) und **2**, Heft 9 (1900). Ferner Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, S. 513 (1900); **35**, S. 81 (1900) und **35**, S. 608 (1900).

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, S. 258 (1899).

1) Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Auflage, S. 252.



der Vorgänge an der negativen Platte des Bleiakkumulators nachgelesen werden.

Die Kathode des Elementes müsste nach folgendem Schema arbeiten

$$O_2 + 2H^{\cdot} - 2F(++) = H_2O_2.$$

Dieser Kathodenvorgang würde mit obigem Anodenvorgang zusammen die Gesamtreaktion darstellen. Denn es ist

$$Pb + 2F(++) \quad . \quad . \quad = Pb^{\cdot\cdot}$$
$$O_2 + 2H^{\cdot} - 2F(++) = H_2O_2$$
$$Pb + O_2 + 2H^{\cdot} \quad . \quad . \quad = Pb^{\cdot\cdot} + H_2O_2$$

und mit Zufügung des Ions SO_4'' auf beiden Seiten

$$Pb + O_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O_2.$$

Es erwächst die Frage, ob ein solches Element möglich ist. An der Möglichkeit des Anodenvorganges ist nicht zu zweifeln. Der Entladungsvorgang im Bleiakkumulator, soweit er die negative Platte angeht, wird von allen Forschern übereinstimmend als eine Bethätigung desselben betrachtet. Der Kathodenvorgang aber ist von M. Traube[1]) an amalgamiertem Gold als möglich erwiesen worden, und Untersuchungen von Richarz und Lonnes[2]) bestätigen dieses Ergebnis mit anderen Kathoden. Es giebt also Kathoden, die in Schwefelsäure bei kathodischer Polarisation in Gegenwart von Sauerstoff das ganze Stromäquivalent in Gestalt von Hydroperoxyd gewinnen lassen. Es bleibt die Frage, ob es möglich ist, Energie aus der Kombination dieser Anode mit dieser Kathode zu entnehmen. Es hängt das ab von der Lage des Anodenpotentials und von der des Kathodenpotentials. Das Anodenpotential ist nach Wilsmore[3]) für Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,04, also für nahezu $^1/_1$ n. Säure, 0,284 Volt, und für annähernd $^2/_1$ n. Säure (spez. Gewicht 1,064) 0,283 Volt. Um diesen Betrag ist das Blei unter den gedachten Verhältnissen unedler als der Wasserstoff. Das Kathodenpotential ist das einer Hydroperoxydelektrode. Dieses liegt, wie ich in Bestätigung früherer Messungen von Ihle und Smale früher mit Grinberg[4]) dargethan habe, rund $^1/_5$ Volt unter dem Sauerstoffpotential. Da es für diese ganze Betrachtung nur auf eine ungefähre Zahl ankommt, so will ich dafür —0,8 Volt setzen, bezogen auf $H \mid H$-Ionen als Nullmarke. Ich füge hinzu, dass ich im letzten Jahre sehr zahlreiche Messungen des Hydroperoxyd-Potentials an platiniertem Gold und Platin in schwefelsauren Lösungen angestellt habe, und zwar mit Unterstützung der Herren V. Rodt und Dr. Bran, und dass diese Beobachtungen gelehrt haben, dass das Hydroperoxyd-Potential bei steigenden und fallenden Konzentrationen jenen Gang aufweist, der ein Reduktionsmittel charakterisiert. Die Elektrode wird positiver, nähert sich dem Sauerstoffpotential, wenn die Hydroperoxydkonzentration abnimmt; sie wird negativer, nähert sich dem Wasserstoffpotential, wenn die Konzentration zunimmt. Während man aber durch Verdünnen bis zum Sauerstoffpotential annähernd hinaufkommt, kann man durch Verstärken der Konzentration nicht wesentlich unter —0,8 Volt hinab gelangen. Ich will darüber später an anderer Stelle berichten. Hier genügt der runde Wert 0,8 Volt. Damit ergiebt sich für das diskutierte System eine Kraft von rund 1,0 Volt als der voraussichtliche Wert, sobald an der Kathode Sauerstoff neben grösseren Mengen Hydroperoxyd zugegen ist.

Die Kraft dieser Zelle erlaubt also Stromfluss, der Anoden- und Kathodenvorgang in ihr sind erfahrungsgemäss möglich und das Ergebnis der Bethätigung des Elements ist in stofflicher Hinsicht übereinstimmend mit dem chemischen Vorgang

$$Pb + H_2SO_4 + O_2 = PbSO_4 + H_2O_2.$$

Angesichts dieser Sachlage wird man für den Vorgang im Reagenzglas in erster Linie den gleichen Mechanismus anzunehmen gehalten sein. Man wird also den chemischen Vorgang dieses Prozesses durch die Gleichung wiedergeben

$$Pb + 2H^{\cdot} + O_2 = Pb^{\cdot\cdot} + H_2O_2,$$

oder allgemein schreiben

$$M + 2H^{\cdot} + O_2 = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2.$$

Das ist nun im Grunde nichts anderes als die Theorie von Moritz Traube, die dieser Gelehrte solange gegen Hoppe-Seyler verteidigt hat. M. Traube schreibt

$$M + \frac{HO \mid H}{HO \mid H} + O_2 = M(OH)_2 + H_2O_2,$$

1) Sitzungsberichte der Berliner Akademie, 1887, 1048.

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie **20**, 144 (1896).

3) Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, S. 291 (1900).

4) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **18**, S. 37.

Hoppe-Seyler formuliert

$$H_2O + M + O \,|\, O + H_2O = M(OH)_2 + H_2O_2.$$

Das Traubesche Schema ist so beschaffen, dass es nur der Beachtung der Wasserdissociation bedarf, um den hier erläuterten Mechanismus der Autoxydationszelle darin wiederzuerkennen. Hoppe-Seylers Anschauung, nach welcher zwei Oxydationsprozesse, und nicht ein Oxydations- und ein Reduktionsprozess, den Gesamtvorgang ausmachen, verträgt sich hingegen mit der Vorstellung dieses Elementes nicht, ohne Gründe zu bieten, welche über diesen Gegensatz hinweghelfen.

In neuester Zeit ist eine dritte Anschauung sehr in den Vordergrund getreten, welche folgenden Mechanismus behauptet

$$Pb + O_2 = PbO_2;$$
$$PbO_2 + H_2O = PbO + H_2O_2.$$

Sie teilt mit der Anschauung von Hoppe-Seyler die Unvereinbarkeit des Vorganges mit dem des Autoxydations-Primärelementes, das hier erläutert wurde. Die Gründe für diese dritte Anschauung entstammen nun alle einem Thatsachengebiet ganz anderer Art. Die Reaktion $M + O_2 = MO_2$ ist von Engler[1]) in Gemeinschaft mit Wild und anderen Mitarbeitern als die typische „trockene" Umsetzung erwiesen worden. Es ist aber leicht möglich, dass in Abwesenheit von Wasser der Vorgang anders verläuft, als wenn Gegenwart von Wasser Ionenreaktionen ermöglicht. Die erwiesene Richtigkeit der trockenen Reaktion $M + O_2 = MO_2$ beweist also noch nichts für den Mechanismus der nassen.

Von besonderem Interesse aber erscheint es, das Verhältnis der eigentümlichen Kathode in diesem Autoxydations-Primärelement zur Sauerstoffelektrode zu erläutern.

Ich betone zunächst: Hydroperoxyd zeigt das Potential eines Reduktionsmittels unter dem Sauerstoffpotential. Das scheint der Thatsache seines freiwilligen Zerfalls ins Gesicht zu schlagen. Denn Hydroperoxyd geht bei der Katalyse unter Verlust an freier Energie in Sauerstoff und Wasser über, muss also stärker oxydieren als diese Zerfallsprodukte, danach also über dem Sauerstoff im Potential stehen.

1) Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft **30**, S. 1669; **31**, S. 3046 u. 3055; **33**, S. 1090, 1097, 1109.

Dieser Widerspruch beruht nun aber auf einem Missverständnis. Man stellt sich eine einprozentige schwefelsaure Hydroperoxydlösung vor, dazu eine unangreifbare Elektrode; man misst nach bekannten Methoden die Potentialdifferenz Lösung | Elektrode und bildet sich ein, nun das für diese Konzentration der Hydroperoxydlösung charakteristische Potential gemessen zu haben. Das ist ein Irrtum. Es kommt darauf an, was entsteht, wenn die Elektrode, deren Potential man in dieser Weise ermittelt, isotherm und reversibel arbeitet. Der Vorgang bestimmt das Potential, weil dieses ein Ausdruck für die freie Energie des Prozesses ist. Danach hat jene (metastabile) einprozentige schwefelsaure Hydroperoxydlösung zwei Potentiale. Senkt man eine unangreifbare Elektrode hinein, an welcher nur die Reaktion

a) . . . $2\,F(+) + 2\,OH' \rightleftarrows H_2O_2$

sich abspielt, bezw. welche nur durch Hydroperoxyd und Hydroxyl-Ionen dynamisch bestimmt ist, so zeigt sie ein Potential über dem Sauerstoffpotential. Senkt man eine unangreifbare Elektrode hinein, an welcher nur der Vorgang

b) . . $2\,F(-) + 2\,H^{\cdot} + O_2 \rightleftarrows H_2O_2$

sich abspielt, so zeigt sie ein Potential unter dem Sauerstoff. Man kann sich leicht vorstellen, an die beiden Elektroden sei ein äusserer Stromkreis angeschaltet, in dem beide Elektroden stromliefernd wirkten, dann würden sich beide Prozesse (a und b) von rechts nach links abspielen, es würde also Sauerstoff und Wasser entstehen und an beiden Polen Hydroperoxyd verschwinden: Die Potentialdifferenz dieser beiden Elektroden ist also die Triebkraft der Reaktion, die bei der Katalyse stattfindet, nämlich:

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2.$$

Das ist wohl die einfachste Darstellung der Dynamik der Hydroperoxydkatalyse.

Elektroden gemäss a sind bisher nicht entdeckt. Gemessen worden ist nur das Potential an Elektroden gemäss b. Für den Vorgang nach b kann man nun auch schreiben, und ich bevorzuge das meist,

c) $2\,F(+) + 2\,OH' + H_2O_2 \rightleftarrows H_2O + O_2.$

Aus der neuen wie aus der anderen Schreibweise sieht man sofort, um was es sich im Hauptpunkt handelt: um die Mitwirkung oder

Nichtmitwirkung elementaren Sauerstoffs! Man kann a bezeichnen als das Potential des Hydroperoxydes bei dynamischem oder effektivem Fehlen von Sauerstoff, b und c bei Vorhandensein oder Mitwirken desselben. Findet man eine Elektrode, welche für Sauerstoff unempfindlich ist, für Hydroperoxyd und Hydroxyl-Ionen aber empfindlich, so misst man mit ihr in derselben Lösung, in der man bisher mit Platin und Gold immer Elektrodenpotentiale nach b oder c gemessen hat, nun solche nach a. Es liegen hier keineswegs singuläre Verhältnisse vor, und wenn man sich ein wenig in die Messungen und Ausführungen von R. Luther mit D. R. Wilson[1]) vertieft, findet man genau das Gleiche. Das zweifache Potential — bei Anwesenheit und bei Abwesenheit dynamisch wirksamen Sauerstoffs — ist für den metastabilen Zustand des Systems: Wasser, Hydroperoxyd von willkürlicher Konzentration, Sauerstoff genau so charakteristisch, wie für das von Luther und Wilson studierte System die beiden Potentiale $CuCl \mid Cu$ und $\begin{matrix} CuCl \\ CuCl_2 \end{matrix} \Big|$ unangreifbare Elektrode, welche das eine unter, das andere über dem Potential $Cu \mid CuSO_4$ liegen und die man beide Kupferchlorürpotentiale nennen kann. Ich möchte die Sachlage noch durch folgende Betrachtung verdeutlichen. Ich denke mir zwei Primärelemente, jedes mit seinem gesonderten Stromkreis, jedes isotherm und reversibel arbeitend, jedes ausgerüstet mit einer Elektrode $M \mid M$-Ionen, also z. B. $H \mid H$-Ionen, während die zweite Elektrode bei dem einen eine Superoxydelektrode nach a, bei dem zweiten nach b oder c ist. Zwischen den Zellräumen, welche diese Hydroperoxyd-Elektroden enthalten, befinde sich ein Heber, so dass die Kathodenlösungen um beide Superoxyd-Elektroden herum, welche von Hause aus in Bezug auf Schwefelsäure, Wasser und Hydroperoxyd ganz gleich sind, es auch dann bleiben, wenn nun in einem Element beim Betrieb Hydroperoxyd aus Sauerstoff und Wasserstoff-Ionen entsteht, beim anderen unter Uebergang in Hydroxyl-Ionen verschwindet. Denn beim reversiblen Betrieb gleichen sich alle solche Konzentrations-Unterschiede durch den Heber im Entstehen, also zwar unendlich langsam, aber ohne Arbeitsverlust aus. Das Hydroperoxyd schwimmt also ohne Arbeitsleistung von einer Elektrode, an der es das Potential 0,8 Volt hat, zu einer solchen, die, wie man leicht sieht, ein 0,6 Volt höheres Potential hat. Es liefert nämlich das eine Element

$$H_2 + O_2 = H_2O_2 + 2 \cdot 0{,}8\,F \text{ (Joule)}.$$

Anderseits würde man in einem gewöhnlichen Gaselement erhalten:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 4 \cdot 1{,}1\,F \text{ (Joule)}.$$

Sonach liefert das andere Element

$$H_2O_2 + H_2 = 2\,H_2O + [4{,}4 - 1{,}6]\,F \text{ (Joule)}.$$
$$= 1{,}4 \cdot 2\,F \text{ (Joule)}.$$

Ich erinnere daran, dass beide Elemente sich dadurch unterscheiden, dass an der Hydroperoxyd-Elektrode der wirksame Sauerstoff bei einem Elemente vorhanden ist, beim anderen fehlt.

Bevor ich nun diese Dinge auf einem anderen, vielleicht noch elementareren Weg aus der Nernstschen Formel ableite, will ich noch einmal von dem Mechanismus der Autoxydation reden. Bei der Autoxydation handelt es sich im eminentesten Sinne um dynamisch wirksamen, effektiv vorhandenen Sauerstoff. Wo bliebe denn, wenn dem nicht so wäre, der Sinn des Wortes Autoxydation? Es handelt sich also um dieselben Verhältnisse, unter denen die Gegenwart von mässigen Mengen Hydroperoxyd das Potential einer unangreifbaren Elektrode in Schwefelsäure auf rund 0,8 Volt oberhalb des Wasserstoffpotentials fixiert.

Wir betrachten nun den Fortgang der Reaktion im Element bei konstanten Konzentrationen des gelösten, elementaren Sauerstoffes am einen, des oxydablen Stoffes am anderen Pol. Der Prozess könnte nun erstens verlaufen:

$$2\,M + O_2 + 2\,H_2O = 2\,M(OH)_2,$$
$$\text{bezw. } M + O + H_2O = M(OH)_2,$$

zweitens aber nach

$$M + O_2 + 2\,H_2O = M(OH)_2 + H_2O_2.$$

Man vergesse nicht, überschüssigen, elementaren Sauerstoff anwesend zu denken! Dann ist nun im zweiten Fall die E. M. K. um die Potentialdifferenz der Sauerstoff-Elektrode gegen die Hydroperoxyd-Elektrode (1,1 bis 0,8 Volt) kleiner. Der Durchgang von 1 F durch die Zelle liefert um 0,3 F (Joule) weniger elektrische Arbeit.

1) Zeitschrift für physikalische Chemie **34**, S. 488. Der Grundgedanke ist auf anderem Gebiete zuerst von Ostwald ausgesprochen. Luther und Wilson verweisen darauf.

Wenden wir nun den sogenannten „chemischen Kurzschluss“ an, verlegen wir also den Vorgang aus der galvanischen Zelle in das Reagenzglas, nehmen wir also Verhältnisse, bei denen freie Energie verloren geht, so ist der Verlust im zweiten Falle für jedes Aequivalent um 0,3 F (Joule) kleiner als im ersten Fall. Bezeichnen wir das Potential $MM(OH)_2$ mit a, so ist der Verlust an freier Energie für den Umsatz zweier Aequivalente $(a + 1{,}1)\ 2\ F$ (Joule), wenn die Reaktion nach der ersten Gleichung geht, und $(a + 0{,}8)\ 2\ F$ (Joule), wenn sie, wie das der Erfahrung entspricht, nach der zweiten geht. Wir haben also eine jener Thatsachen vor uns, die Ostwald [1] in die Regel zusammenfasst, dass die Natur den Stufengang des Energieverlustes bevorzugt, eine Regel, deren Wichtigkeit ja auch Wald [2] nicht leugnet, wenn er die theoretische Begründung bekämpft, die Ostwald dafür gegeben hat.

Das ist die eine Seite der Sache. Wir erörtern nun das Verhältnis zur Superoxydtheorie. Die Superoxydtheorie sagt: Das Sauerstoffmolekül reagiert als Ganzes. Bei der trocknen Reaktion kann es nun nur mit einem einzigen Stoff als Ganzes reagieren, nämlich mit dem oxydablen Körper, weil kein anderer Stoff vorhanden ist. Bei der nassen Autoxydation giebt es aber zwei Möglichkeiten. Es kann als Ganzes ebensowohl reagieren mit dem oxydablen Stoff, wie mit zwei Wasserstoff-Ionen. Man betrachte die beiden Gleichungen

$$M + O_2 = MO_2$$
$$M + 2\,H^{\cdot} + O_2 = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2$$

mit dem Auge des Strukturchemikers! Was thut dann der Sauerstoff in einem Falle von dem verschiedenes, was er im zweiten thut? Die Bindung $O = O$ spaltet sich auf und die Gruppe $-O-O-$ lagert sich an, einmal an M, das andere mal an zwei Wasserstoff-Ionen, die naturgemäss dabei ihre Ladung abgeben, so dass zur Erhaltung des elektrisch neutralen Zustandes gleichzeitig M eine entsprechende Menge positiver Ladungen aufnehmen muss. Man kann es als eine von Engler mit seinen Mitarbeitern zwingend bewiesene Wahrheit betrachten, dass Sauerstoff stets als Molekül, als Ganzes reagiert, aber daraus folgt nicht, dass man bei der nassen Autoxydation es mit dem oxydablen Körper statt mit den Wasserstoff-Ionen reagierend zu denken hat.

Ich möchte die Theorie von Engler-Wild-Bach mit der von M. Traube und meinen Anschauungen in folgenden Sätzen vereinigen: **Der Sauerstoff lagert sich stets als Ganzes, als Molekül an. Bei trockenen Prozessen lagert er sich an den oxydablen Körper an, bei den typischen nassen hingegen an zwei Wasserstoff-Ionen, welche ihre Ladung abgeben, während zwei positive Ladungen von dem oxydablen Stoff aufgenommen werden.**

Ich betrachte nun das Verhältnis einer Sauerstoff-Elektrode, die mit Hydroperoxyd absichtlich umgeben ist, zu einer gewöhnlichen Sauerstoff-Elektrode. Die Formel der Sauerstoff-Elektrode ist nach Nernst

$$\frac{RT}{4} \ln \frac{C_{O_2} \cdot C^2_{H_2O}}{C^4_{(OH')}}.$$

Wir können zunächst seine Formel mathematisch zerlegen in

$$\frac{RT}{4} \ln \frac{C_{O_2} \cdot C^2_{H_2O}}{C^2_{(OH)'} \cdot C_{H_2O_2}} + \frac{RT}{4} \ln \frac{C_{H_2O_2}}{C^2_{(OH)'}}.$$

Einen physikalischen Sinn gewinnt diese Zerlegung in dem Augenblicke, wo wir die Annahme gelten lassen, dass dort, wo Wasser und Sauerstoff im Gleichgewicht stehen, eine wie klein immer gedachte, aber doch endliche Gleichgewichtskonzentration an Hydroperoxyd vorhanden ist. Denn in diesem Falle besagen die Formeln, dass der Gesamtvorgang an der Sauerstoff-Elektrode

$$4\ OH' + 4\,F(+) \rightleftarrows 2\ H_2O + O_2$$

in zwei Teilvorgänge zu zerlegen ist, von denen der eine

$$2\ OH' + 2\,F(+) \rightleftarrows H_2O_2 \quad \text{(Vorgang an } K')$$

die Hydroperoxyd-Konzentration vermehrt, während der andere

$$H_2O_2 + 2\,OH' + 2\,F(+) \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$$
$$\text{(Vorgang an } K'')$$

sie gleichzeitig um denselben Betrag erniedrigt, so dass sie in Summa dieselbe bleibt.

Zur Veranschaulichung dient es, wenn man sich statt einer Elektrode deren zwei denkt, also ein System der folgenden Form (Fig. 180), wo A die hier belanglose Gegenelektrode, K' diejenige Elektrode darstellt, an der Hydro-

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **22**, S. 306 (1897).
2) Zeitschr. f. physikal. Chemie **24**, S. 509 (1897).

peroxyd entsteht, K'' diejenige, an der es verschwindet. Da die entstehenden und verschwindenden Mengen einander gleich sein sollen, so muss K' so viel Strom aufnehmen als K''. An jener Elektrode haben wir für den Durchgang von $2F$ die Arbeitsleistung

$$E\,2\,F = RT \ln \frac{C_{H_2O_2}}{C^2_{(OH')}},$$

an dieser

$$E\,2\,F = RT \ln \frac{C^2_{H_2O} \cdot C_{O_2}}{C_{H_2O_2} \cdot C^2_{(OH')}}.$$

In Summa würde also für den Durchgang von $4F$ folgen, da E bei beiden Elektroden nach der Voraussetzung denselben Wert hat,

$$E\,4\,F = RT \ln \frac{C_{H_2O_2}}{C^2_{(OH')}} + RT \ln \frac{C^2_{H_2O} \cdot C_{O_2}}{C_{H_2O_2} \cdot C^2_{(OH')}}.$$

Das aber ist der obige Ausdruck für E. Das Sauerstoffpotential erscheint also als das Ergebnis der Uebereinanderlagerung des experimentell unbekannten Oxydations- und des bekannten Reduktionspotentials des Hydroperoxydes.

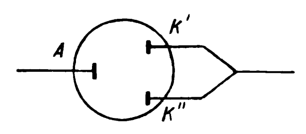


Fig. 180.

Eine solche Betrachtung ist möglich, aber ohne Nutzen, solange es sich um isotherme und reversible Oxydationsvorgänge handelt, die das Arbeitsmaximum leisten. Sobald aber praktische Reaktionen in Frage kommen, gewinnt sie eine fundamentale Gewichtigkeit, denn nunmehr wird es möglich, dass das Entstehen und Verschwinden des Hydroperoxydes nicht mehr miteinander Schritt halten, der eine Vorgang kann erlahmen, der andere voraneilen, und dieser Unterschied kann nach vielfältiger Analogie so gross werden, dass praktisch überhaupt nur der eine stattfindet.

Isolieren wir die beiden umgekehrt ablaufend gedachten Teilvorgänge und fassen wir einen jeden derselben danach zusammen mit einem Vorgang $M = M^{\cdot\cdot} + 2F(-)$, der an der Gegenelektrode A sich vollzieht, so erhalten wir einerseits

$$M + H_2O_2 = M^{\cdot\cdot} + 2\,OH',$$

anderseits

$$M + O_2 + 2\,H^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2.$$

Die zweite von diesen Gleichungen wird dort die einzige sein, die praktisch in den Vordergrund treten kann, wo von Haus aus keine analytisch nachweisbare Hydroperoxydmenge vorhanden ist, also wo Sauerstoff, Wasser und ein oxydabler Körper zusammentreffen. Sie ist identisch mit der Gleichung des Autoxydations-Primärelementes, und die Kathode dieser galvanischen Zelle kann damit als eine Sauerstoff-Elektrode gekennzeichnet werden, an der die Funktion des Hydroperoxydes als Reduktionsmittel einseitig in den Vordergrund tritt.

Es ergiebt sich nun aus der Betrachtung der Lage des Sauerstoffpotentiales, welche Substanzen die typische nasse Autoxydation erleiden können. Wenn wir nämlich die Substanzen nach ihren Potentialen ordnen, so werden offenbar die unedlen Metalle und die starken, ihnen im Potential gleich stehenden Reduktionsmittel gegenüber einer Sauerstoff-Elektrode hohe Unterschiede der E. M. K. aufweisen. Je edler die Metalle gewählt werden, um so kleiner werden diese Kräfte, aber sie bleiben nach den Zahlen von Wilsmore und nach Rothmunds[1]) Darlegungen noch beim Quecksilber jedenfalls positiv, so dass Substanzen, die nicht edler sind als dieses Metall, jedenfalls noch die Möglichkeit besitzen, sich nach der typischen Gleichung (1) zu autoxydieren.

Gehen wir aber zu immer edleren Stoffen über, also zum Platin und Gold, und weiterhin zu den im Potential noch höher stehenden Superoxyden vom Charakter des Permanganates, der Chromsäure, des Mangansuperoxydes und Bleisuperoxydes, so erlischt die Möglichkeit, Ketten zu bilden, bei denen einerseits diese Stoffe oxydiert werden, während anderseits die Kathode nach der Gleichung

$$O_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\,F(-) = H_2O_2$$

arbeitet.

Damit ist aber die Rolle der Reduktionsfunktion des Hydroperoxydes nicht ausgespielt. Denn jedermann weiss, dass diese im Potential sehr hoch stehenden Stoffe durch Hydroperoxyd reduziert werden.

Die Gleichung

$$M + O_2 + 2\,H^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + H_2O_2$$

verläuft also dann erfahrungsgemäss umgekehrt,

$$M^{\cdot\cdot} + H_2O_2 = M + O_2 + 2\,H^{\cdot}.$$

Wir erhalten z. B. für die Reduktion des Braunsteins

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2O_2 = Mn^{\cdot\cdot} + O_2 + 2\,H^{\cdot},$$

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **31**, S. 69 (1899).

wofür mit Beifügung der SO_4''-Ionen geschrieben zu werden pflegt:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2O_2 = MnSO_4 + O_2 + 2H_2O.$$

Hydroperoxyd verhält sich also erfahrungsgemäss als reversibles Reduktionsmittel, wie es die Gleichung

$$(\alpha) \quad O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2F\,(+\,+)$$

voraussetzt. Hier könnte man nun bei oberflächlicher Betrachtung einen Einwand erheben. Da die Wasserstoff-Ionen stets mit den Hydroxyl-Ionen im Dissociations-Gleichgewicht sind und die Hydroxyl-Ionen ihrerseits mit dem molekularen Sauerstoff durch die Beziehung

$$(\beta) \quad O_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4OH' + 4F(+\,+\,+\,+)$$

verknüpft sind, so widerstreitet der reversible Charakter der obigen Reaktion anscheinend dem Ostwaldschen Satze, dass zwei Gebilde, die auf eine Weise im Gleichgewicht sind, es auf alle Weise sind. Der Widerspruch ist aber nur scheinbar. Es ist, wenn man in (α) willkürliche Werte der Hydroperoxyd-Konzentration zulässt, nicht stabiles Gleichgewicht vorhanden. Es ist ein Gleichgewicht, wie das zwischen unterkühltem Wasser und Wasserdampf. Bei allen Temperaturen zwischen 0^0 und etwa -10^0 kann man isotherm und reversibel Dampf in Wasser und Wasser in Dampf verwandeln. Wenn es gelingt, überhitztes Eis zu machen, so wird ebenso oberhalb 0^0 bei verschiedenen Temperaturen überhitztes Eis isotherm und reversibel in Dampf und Dampf in überhitztes Eis übergehen können. Stabiles Gleichgewicht aber besteht nur bei der singulären Temperatur von 0^0, und stabiles Gleichgewicht besteht nur bei einer singulären Hydroperoxyd-Konzentration.

Bei unendlich langsamem Ablauf aller Reaktionen, wo nur stabile Gleichgewichte zugelassen werden, kann also die Hydroperoxyd-Elektrode für einen gegebenen Wert der Sauerstoffsättigung des Elektrolyten, der Temperatur und der Wasserdampftension nur mit einer einzigen Konzentration an Hydroperoxyd gedacht werden, in praktischen Fällen aber ist die Umkehrbarkeit bei allen Konzentrationen denkbar, und die Vollständigkeit, mit der sie realisiert werden kann, hängt nur davon ab, wie weit die Katalyse und die Bethätigung der Oxydationsfunktion des Hydroperoxydes zeitlich in den Hintergrund treten oder auslösende Einflüsse, wie bei unterkaltetem Wasser, ausgeschlossen werden können. Für die Thermodynamik der stabilen Systeme giebt es kein Hydroperoxyd.

Die Art, wie ich meine Anschauungen hier dargestellt habe, ist etwas anders als in meinen früheren Publikationen.

Ich habe namentlich dort mehrfach von einem atomistischen Schema Gebrauch gemacht, weil ich das Verhältnis meiner Anschauungen zu den atomistisch gefassten Darlegungen von van't Hoff und seinen Schülern und von Engler und seinen Mitarbeitern zu verdeutlichen wünschte. Es scheint, dass ich damit Missverständnisse veranlasst habe. Ich begnüge mich hier mit dem kurzen Hinweis, dass man auch zu innerlich gleichen Resultaten gelangen kann, wenn die Spaltung des Sauerstoffmoleküls in Atome und die Reaktion

$$(1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad O_2 \rightleftarrows O + O$$

für möglich erachtet wird. Von den populären Vorteilen, welche diese Annahme bietet, sind zwei in die Augen fallend. Indem man eine wie klein immer gedachte, aber mit allen anderen Sauerstoff-Formen im Platin reversibel verknüpfte Konzentration an Sauerstoffatomen für potentialbestimmend in der Platinoberfläche betrachtet, gewinnt die Nernstsche Grundformel die Gestalt:

$$\frac{RT}{2} \ln \frac{C_O}{C^2_{(OH)}}.$$

Die Hydroperoxyd-Katalyse und die Thatsache, die ich ermittelt habe, dass an einer platinierten Elektrode das Hydroperoxydpotential mit der abnehmenden Konzentration steigt, mit der zunehmenden fällt, während Sauerstoffblasen an der Elektrode hochsteigen, erfahren eine sehr anschauliche Erklärung. Die Konzentration C_O wird nämlich durch die Konkurrenz zweier Vorgänge regiert, von denen der eine

$$(2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad O_2 = O + O$$

sie vermehrt, der andere

$$(3) \quad . \quad . \quad . \quad O + H_2O_2 = H_2O + O_2$$

sie vermindert. Es ist das selbstverständliche Resultat dieses Prozesses, dass eine platinierte Platinelektrode, umgeben von aufschäumenden Sauerstoffbläschen, das Reduktionspotential des Hydroperoxydes zeigt, in dessen schwefelsaure

Lösung sie eintaucht. In dem Grenzfall, dass die Geschwindigkeit von (2) gegen die von (3) verschwindet, erhält man für die Hydroperoxydpotentiale:

$$E = -\frac{RT}{2} \ln C_{H_2O_2} \cdot C^2_{(OH)'} + \text{konst.}$$

Das ist der Wert, den wir zuvor für das Reduktionspotential des Hydroperoxydes dynamisch ableiteten.

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass die Mitwirkung des Vorganges,

$$O_2 \rightleftarrows O + O$$

zugeben, zugleich bedeutet, dass dieser Vorgang für schwer auslösbar und langsam verlaufend erklärt wird. Damit aber gewinnt man — und dies ist der zweite Vorteil — einen populären Verständnisboden für die Thatsache, dass die trockenen Oxydationen erstlich überhaupt meist schwerer als die nassen, und zweitens — wenn sie stattfinden, nicht nach

$$M + O = MO,$$

sondern nach

$$M + O_2 = MO_2$$

sich vollziehen. Denn wenn Sauerstoffatome aus undissociiertem Sauerstoff nur schwer und langsam sich nachbilden, so wird deren Wegnahme durch einen oxydablen Körper keinen Reaktionsverlauf von merklicher Geschwindigkeit zeitigen, und die Superoxydbildung wird Zeit und Gelegenheit finden, als beherrschende trockene Aktion in den Vordergrund zu treten.

Ich möchte indessen besonders betonen, dass für mich der Grundgedanke stets der ist: Der typische nasse Autoxydationsvorgang lässt sich in einem Primärelement ablaufend denken.

Das atomistische Schema ist eine Einkleidung. Wo deren Benutzung zu einer Konsequenz führt, die mit dem Primärelement und seiner Bethätigung unvereinbar wird, möchte ich von dem atomistischen Schema keinen Gebrauch gemacht wissen.

Ich hebe zum Schluss den Grundgedanken hervor. Das Verhältnis von Hydroperoxyd zu Sauerstoff und Wasser ist maassgeblich für vier verschiedene Erscheinungsgebiete, erstens für die Autoxydations-Vorgänge, zweitens für die kathodische Bildung von Hydroperoxyd nach M. Traube und nach Richarz und Lonnes, drittens für die Hydroperoxydkatalyse nach Bredig und Müller von Berneck, viertens für die von mir studierten Verhältnisse des Hydroperoxydpotentiales.

Zur Deutung aller dieser Erscheinungen gehe ich davon aus, dass zum stabilen Zustand von Sauerstoff neben Wasser nicht eine willkürliche, sondern eine singuläre Hydroperoxydkonzentration gehört. Indem ich diesen Gedanken verknüpfe mit der Betrachtung der beiden Gleichgewichte

$$H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O$$

$$4\,F\,(+) + 4\,OH' \rightleftarrows 2\,H_2O + O_2$$

ergeben sich Vorstellungen und Formeln, welche jene vier Erscheinungsgebiete einheitlich verstehen und wohl auch noch für weitere Verhältnisse sich anwenden lassen.

Karlsruhe, 20. Dezember 1900.

BERICHTIGUNG.

Von *W. Ostwald*.

Unter Bezugnahme auf die Mitteilung von Herrn A. Job über das Ampèremanometer (diese Zeitschr. 7, 421) möchte ich folgendes erwähnen. Meine Arbeit über die periodischen Erscheinungen am Chrom, in welcher zuerst das Prinzip, wechselnde Gasentwicklungen durch Anwendung einer Ausflusskapillare in korrespondierende Drucke überzuführen und sie auf diese Weise mess- und registrierbar zu machen, ausgesprochen und ein entsprechender Apparat beschrieben worden ist, trägt nicht das von Herrn Job angegebene Datum des 5. Oktober 1900, sondern ist am 3. Juli 1899 der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt, am 7. August 1899 eingereicht und am 9. Dezember 1899 im 25. Bande ihrer Abhandlungen ausgegeben worden. Dies ist auch aus dem von Herrn Job benutzten Wiederabdruck in der Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 33 ersichtlich, der auf der ersten und letzten Seite die Daten 3. Juli 1899 und

7. August 1899 aufweist. Ferner habe ich den Apparat im September 1899 auf der Münchener Naturforscherversammlung in der gemeinsamen Sitzung der Abteilungen für Chemie und Physik vorgezeigt und erklärt. Von dort sind bald darauf mehrfach Mitteilungen über diesen Gegenstand in die Fachpresse (z. B. die Physikalische Zeitschrift) übergegangen.

Leipzig, Januar 1901.

ÜBER ELEKTRISCHE BLEICHAPPARATE.

Von Dr. *Felix Oettel.*



Auf die Ausführungen des Herrn Victor Engelhardt in Nr. 27 dieser Zeitschrift: „Ueber elektrische Bleichapparate" möchte ich doch einiges erwidern.

Herr Engelhardt wirft mir vor, dass ich die Apparate System Kellner, bezw. Haas und Oettel, in „unbegreiflicher" Weise und wider besseres Wissen auf falscher Basis miteinander verglichen hätte, da erstere mit dünnerer Lauge, also unter ungünstigeren Bedingungen, arbeiteten, und dass ich ferner eine Versuchstabelle „aus leicht begreiflichen Gründen" unterdrückt hätte. Beide Behauptungen sind gleichbedeutend mit dem Vorwurf, dass ich die Leser hätte täuschen wollen. Diese Unterstellung muss ich entschieden zurückweisen. Von den beiden Tabellen der Kellnerschen Apparate habe ich nicht die schlechtere, sondern die bessere angeführt. Dass die Kellnerschen Apparate mit der von mir benutzten höheren Salzkonzentration günstiger arbeiten werden, bezweifle ich nicht, aber wie soll man denn zwei Apparate verschiedener Konstruktion miteinander vergleichen? Doch wohl am ehrlichsten nach den Resultaten, die man bei Einhaltung der von den Erfindern selbst angegebenen Arbeitsvorschriften erhält! Diese besagen, dass der Kellnersche Apparat mit zehnprozentiger Salzlauge beschickt und mit einer Stromdichte von 7 bis 10000 Amp./qm betrieben werden soll, der meinige mit stärkerer Lauge (170 g *Na Cl* pro Liter) und 1000 Amp./qm. Wenn Herr Engelhardt gleiche Salzkonzentration verlangt, so wäre es nur recht und billig, wenn ich die Gegenforderung nach gleicher Stromdichte stellte, dann dürfte sich aber das Resultat gründlich ändern! Es wird den Lesern dieser Zeitschrift aus meiner früheren Arbeit: „Studien über die elektrolytische Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen" in Erinnerung sein, dass ich mit 20 prozentiger *K Cl*-Lösung (*Na Cl* verhält sich ganz ähnlich), Platinelektroden und 1400 Amp./qm Stromdichte nicht über 12,7 g bleichendes Chlor pro Liter kommen konnte. Später hat dann Haber gezeigt, dass bei noch weiterer Steigerung der Stromdichte auch noch höhere Gehalte an bleichendem Chlor zu erzielen sind. Dieser Hinweis dürfte genügen, um daran zu erinnern, dass Kellner mit seinen 10000 Amp./qm mir gegenüber kolossal im Vorteil ist. Der Einfluss der Stromdichte überwiegt in diesem Falle ganz bedeutend den Einfluss der Konzentration, und nicht Herr Engelhardt, sondern ich selbst hätte eigentlich Ursache gehabt, mich über ungleiche Arbeitsbedingungen zu beklagen! Nun habe ich aber nicht bloss Chlorkonzentrationen vom Betrage meiner Tabelle (14,3 g), sondern bis 18 g bei ungeänderter Konzentration und mässigem Kraftverbrauch erzielt; dass ich dies ohne Platin und schon mit $^1/_{10}$ der von Kellner benötigten Stromdichte erreiche, ist ein schlagender Beweis für die erzielten Fortschritte. Diese vorzuführen und zu zeigen, dass meine Apparate durchaus auf der Höhe der Zeit stehen, war der Zweck meines Artikels.

Die Anwendung von Platin als Elektrodenmaterial hat entschieden grosse Annehmlichkeiten, und die Kellnersche doppelpolige Drahtelektrode ist eine sehr geschickte Lösung der Aufgabe, möglichst hohe Stromdichten mit wenig Platinaufwand zu erzielen, ohne dabei die Stabilität zu beeinträchtigen, aber die Natur stellt uns leider nicht so viel Platin zur Verfügung, wie es der Elektrochemiker wohl möchte. Es drängt sich daher immer wieder die Aufgabe auf, Kohle statt des Platins zu verwenden, und dass dies möglich ist, dafür ist die mächtig aufblühende Alkali-Elektrolyse der beste Beweis. Die Abnutzung meiner Kohle, besonders im neuen Apparat, ist durchaus nicht so schlimm, wie Herr Engelhardt vermutet. Es ist kaum

eine Trübung wahrzunehmen, der aus dem denaturierten Salz stammende Schmutz ist störender. Dass sich übrigens der Platiniridium-Draht bei den benutzten, ausserordentlich hohen Stromdichten nicht auch abnutzt, ist doch wohl noch nicht endgültig nachgewiesen, vielmehr machen es die bekannten Erscheinungen über das Zerstäuben der Elektroden bei besonders hohen Stromdichten in hohem Maasse wahrscheinlich.

Ein rasches Rückgehen der Lauge im Chlorgehalt durch etwa vorhandene Kohleteilchen haben wir nicht beobachtet, eine Lauge von 14,5 g hatte nach fünftägigem Stehen noch 12,45 g. Als Beweis für die Reinheit der Lauge mag die Thatsache dienen, dass wir sie in einer Papierfabrik direkt aus dem Cirkulationsgefäss in den Holländer zum Stoff bringen (Schreibpapier!), es wird nur der obenauf schwimmende Petroleumschmutz abgeschöpft.

Was den Preis für die Apparate beider Systeme anbetrifft, so verfährt Herr Engelhardt doch etwas gewaltthätig mit den wirklichen Verhältnissen. Der Kellnersche Doppelapparat, dessen Leistung meine Tabelle III wiedergiebt, kostet $2 \times 6500 = 13000$ Mk. und produziert in 9 Stunden 36,7 kg Chlor. Mein Apparat (Tab. I) produziert in der gleichen Zeit von 9 Stunden 11,2 kg Chlor, die vorgenannte Leistung würde also von $\frac{36,7}{11,2} = 3,28$ App. meiner Konstruktion im vergleichsweisen Wert von $3,28 \times 2500 = 8200$ Mk. erzielt werden. Bei zehnstündiger Arbeitszeit würden sogar drei Apparate im Werte von 7500 Mk. dasselbe leisten wie der Kellnersche Doppelapparat für 13000 Mk. Ist es da wirklich nicht erlaubt, von billigeren Preisen zu reden? Dass Herr Engelhardt beim Vergleich meinen Apparat auf die von ihm benutzte dünnere Lauge bezieht, ist ebenso unstatthaft, als wenn ich den seinigen auf die von mir benutzte Stromdichte von 1000 Amp./qm beziehen und ihn statt mit 120 Amp. nur mit einer Aufnahmefähigkeit für 12 Amp. in Rechnung stellen wollte!

Es ist wohl eigentlich überflüssig, zu bemerken, dass ich meinen Apparat auch in wesentlich grösseren Typen ausführen kann, sobald sich ein Bedürfnis dazu herausstellt. Der gleiche Umstand, das mangelnde Bedürfnis, ist auch die Ursache, dass ich mit der beim neuen Apparat eingeführten Kühlung Kellner scheinbar nachgefolgt bin. So lange keine starken Laugen verlangt wurden, brauchte ich von meinen früheren Beobachtungen bezüglich des günstigen Einflusses einer niedrigen Temperatur keine Anwendung zu machen, und unnötigerweise kompliziert man doch einen Apparat nicht.

Beim Wechseln der Stromrichtung werden keine Klemmverbindungen gelöst, sondern einfach die Endelektroden samt der Zuleitung vertauscht.

Nun zur Berechnung der Chlorkosten. Die von Herrn Engelhardt für meinen Apparat angegebene Salzkonzentration ist zu hoch, wir haben immer 170 kg denaturiertes Salz auf 1 cbm gelöst. Wie ich mich inzwischen überzeugt habe, ist das spezifische Gewicht einer solchen Lauge nicht ganz 15^0 Bé., sondern je nach der Beschaffenheit des angewandten Salzes 14,3 bis $14,6^0$ Bé. In diesem Punkte ist mir leider eine Ungenauigkeit untergelaufen, die ich hiermit korrigiert haben möchte. Die 840 Liter Lauge meiner Tabelle I enthalten somit 143 kg Salz, die 2835 Liter Lauge der Tabelle III 283,5 kg. Ich habe nun für beide Versuchsreihen, Tabelle I und III, die Chlorkosten unter den verschiedenen von Herrn Engelhardt vorgeschlagenen Preisen für Salz und Kraft nochmals berechnet nach der Regel: Summe aus den Kosten des im Laugenquantum vorhandenen Salzes plus denjenigen für die jeweilig hineingeschickten Pferdekraftstunden, dividiert durch die jeweilig erzeugten Kilogramm Chlor. Um nun ganz genau vergleichen zu können, habe ich die so erhaltenen Preise zu Kurven verbunden und die hieraus für die Chlorkonzentrationen 10, 11 ... 14 g *Cl* pro Liter entnommenen Preise, auf ganze Pfennige abgerundet, in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Wie ich bereits erwähnte, bin ich mit den 14,3 g *Cl*, mit welchen meine Tabelle I abschliesst, noch nicht an der Grenze der Leistungsfähigkeit angekommen. Ich habe mithin ein Recht, dass auch die Werte oberhalb der von Herrn Engelhardt herausgegriffenen Konzentration von 10,5 g berücksichtigt werden, zumal mein Apparat gerade für hohe Chlorkonzentrationen bestimmt ist.

Wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist, hat der Kellnersche Apparat einen grösseren Vorsprung lediglich bei Benutzung von billigster Kraft (1 PS-Stunde = 1 Pf.), welcher Fall uns



Gramm Cl pro Liter	Salz 1,6 Pf. Kraft 1 „		Salz 1,6 Pf. Kraft 2 „		Salz 1,6 Pf. Kraft 5 „		Salz 3 Pf. Kraft 5 „	
	O.	K.	O.	K.	O.	K.	O.	K.
10	33	26	40	36	61	65	84	79
11	32	25	39	35	60	66	82	78
12	30	24	37	35	60	68	80	80
13	28	25	36	37	60	75	78	86
14	27	?	35	?	60	?	77	?

O. = Apparat Haas und Oettel,

K. = Apparat Kellner.

noch nicht vorkam. Die Anlagen, die wir bisher ausgeführt haben, bezogen sich auf Fabriken, in denen der Kraftpreis sich höher stellt als 2 Pf., die Kraftkosten mithin schwerer ins Gewicht fallen als der Salzpreis, der sich in Deutschland meist um 1,60 Mk. pro 100 kg bewegt [1]). Die Amortisationsquote will ich einstweilen noch ausser Rechnung lassen, bis die Apparate lange genug in Betrieb gewesen sind; nach den bisherigen Beobachtungen wird sie 10% nicht übersteigen, so dass das Bild noch etwas zu meinen Gunsten verschoben werden würde.

Herr Engelhardt führt einen Fall an, dass ein Apparat älteren Typs die versprochene Leistung nicht erzielte. Woran dies lag, kann ich ohne Kenntnis der Umstände nicht angeben, aber das kann ich angeben, dass es in ähnlichen Fällen bisher immer gelang, die Ursache aufzufinden, und dass man nach deren Behebung mit den Leistungen zufrieden war. Es ist durchaus nicht beabsichtigt, den älteren Typ eingehen zu lassen, wohl aber sind wir jederzeit bemüht, sowohl das ältere, als auch das neuere Modell weiterhin zu verbessern.

Eine Fortsetzung der Disputation über die gegenseitigen Vorzüge der beiden Systeme Kellner, bezw. Haas und Oettel ist nutzlos, das entscheidende Urteil mag die Praxis sprechen.

1) Um einen Kraftpreis von 2 Pf. zu erzielen, ist übrigens schon eine Kraftanlage von respektabler Grösse nötig!

SPRECHSAAL.

Metallgewinnung mit Hilfe von Calciumcarbid.

Zu der Seite 386, Nr. 26, Jahrgang 1900 dieser Zeitschrift veröffentlichten Erklärung der G. m. b. H. Chemische Thermo-Industrie in Essen-Ruhr gestatten wir uns zu bemerken, dass unser Verfahren der Metallgewinnung mittels Calciumcarbid nach unserer Ansicht von dem Inhalte der Patente und Veröffentlichungen des Herrn Dr. Hans Goldschmidt wesentlich abweicht, und zwar sowohl in Bezug auf die angewendeten Mittel, als auf die verfolgten Zwecke und erzielten Ergebnisse.

Das Kaiserliche Patentamt ist unserer Anschauung insofern vorläufig beigetreten, als dasselbe die Auslegung unserer bezügl. Patentanmeldung verfügt hat. Wir beabsichtigen nicht, die Prioritätsfrage in dieser Zeitschrift zu diskutieren, da dieselbe ohne Zweifel vor dem Kaiserlichen Patentamt maassgeblich behandelt werden wird.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Berichtigung.

Herr Hermann von Huber hat in Heft 27 dieser Zeitschrift ein Verfahren zur Bestimmung des Alkaligehaltes bei Gegenwart von Hypochloriten, Chloraten und Chromaten beschrieben. Dabei reduziert er das Hypochlorit, bezw. die unterchlorige Säure mit neutralem Natriumsulfit oder neutralem Natriumthiosulfat.

Was von diesen beiden Reduktionsmitteln das Thiosulfat anbelangt, so weise ich auf die Thatsache hin, dass dessen zweites Schwefelatom unter dem Einfluss des Hypochloritsauerstoffs freie Schwefelsäure giebt. Das Natriumthiosulfat ist also zur Reduktion von Hypochloritsauerstoff unbrauchbar, wenn man nach der Reduktion in der Lösung noch feinere alkalimetrische, bezw. acidimetrische Bestimmungen ausführen will. Die Schwierigkeiten der Ausführung solcher Bestimmungen bei Gegenwart von Sulfiten sind genugsam bekannt.

Für den genannten Zweck haben Jorre und ich neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd als sehr brauchbar nachgewiesen (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **23**, 181 bis 182).

Dresden, 20. Januar 1901. F. Foerster.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Firma „Chemische Thermo-Industrie G. m. b. H." in Essen-Ruhr ist am 2. Januar 1901 in die „Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H." umgeändert worden.

Die bisherige „Chemische Fabrik Gernsheim" in Gernsheim a. Rh. hat ihre Firma in den Namen „Chemische Fabriken Gernsheim-Heubruch, Aktiengesellschaft" umgeändert. Sitz und Bureau



der Firma ist von Gernsheim nach Rheinau bei Mannheim verlegt worden. Die Gesellschaft hat sich mit der Firma „Chemische Fabrik Heuburg G. m. b. H." in Barmen vereinigt und die Fabrik „Dr. Witt & Co., G. m. b. H." in Rheinau bei Mannheim angekauft.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung 1901 soll vom 17. bis 20. April in Freiburg i. B. stattfinden. Anträge sind satzungsgemäss spätestens acht Wochen vorher, also bis zum 20. Februar, schriftlich beim Vorstande einzureichen.

Die Anmeldung von Vorträgen wird möglichst zeitig erbeten.

Sitzung der Ortsgruppe Zürich.

In der am 17. Dezember stattgefundenen Sitzung berichtete der Vorsitzende, Prof. Dr. R. Lorenz, über die Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft am 5. bis 7. August (siehe ausser den Vorträgen in dieser Zeitschrift besonders IX, 100, XV, 167 und XIX, 270). Dem Kassierer wurde hierauf, auf Grund seiner Mitteilung und geschehener Revision, Decharge erteilt. — Der § 5 der Statuten der Ortsgruppe erfuhr nachstehende Umänderung: Der Vorstand besteht aus vier Mitgliedern, dem ersten und zweiten Vorsitzenden, dem Schriftführer und dem Rechnungsführer.

Es erfolgte nun die Wiederwahl von Professor Dr. R. Lorenz zum ersten, Direktor O. Schmidt zum zweiten Vorsitzenden, Dr. C. Schall zum Schriftführer; neu gewählt ward Dr. M. Baumann-Naef als Rechnungsführer.

Herr Prof. Dr. R. Lorenz dankte im Namen des Vorstandes für die Wiederwahl und berichtete alsdann über Reaktionsgeschwindigkeit bei Elektrolyten. In einem, lebhaften Beifall erzeugenden, einleitenden Demonstrationsversuch war die bekannte, von Landolt formulierte Einwirkungsschnelligkeit von Jodsäure auf schweflige Säure im konkreten Falle vorher ausgerechnet und wurde alsdann mittels des Metronoms verifiziert. Das Wesentliche des Vortrages selbst findet sich bereits l. c. XIX, 263 mitgeteilt.

Zum Schluss machte Herr Direktor O. Schmidt einige interessante Mitteilungen über Vervollkommnungen seiner Brenner für Wasserstofflicht. Der Gasverbrauch derselben ist von 2,7 Liter pro Stundenkerze auf 1,5 Liter herabgekommen, und das vorgeführte Modell zeigte ein sehr ruhiges und angenehmes Licht. Die wegen der hohen Beanspruchung des sehr kleinen Glühstrumpfes befürchtete geringe Haltbarkeit desselben ist nicht eingetreten, vielmehr ist dessen Dauer eine sehr lange, wohl hauptsächlich wegen der gänzlich fehlenden Verunreinigungen des Gases.

Der Vortragende beleuchtete die ganz erheblichen Vorteile des Wasserstofflichtes, namentlich in Bezug auf seine grosse Transportfähigkeit und die geringen Rohrquerschnitte, welche für die direkte Leitung des Wasserstoffes erforderlich sind. Die Verwendung dieser Beleuchtungsart wird in Ländern, wie die Schweiz, wo die Kohle teuer und grosse Wasserkräfte für die Gewinnung elektrolytischen Wasserstoffes vorhanden sind, eine vielleicht erhebliche Zukunft besitzen.

Die Ausführungen des Vortragenden gaben Veranlassung zu einer Diskussion über die Explosionsgefahr und die Dichthaltung von Wasserstoffleitungen.

Der Aktuar: C. Schall.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 14. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 731. Vogelsang, Alfred, Ingenieur, Dresden; durch G. Siebert.

„ 732. Elektrometallurgie, Ges. m. b. H. (Vertreter Dr. Fritz von Liebermann), Berlin; durch W. Rathenau.

„ 733. Melville, John, Mitau, Grosse Strasse 16; durch R. Luther.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 32. 7. Februar 1901. VII. Jahrgang.

DAS AMPÈREMANOMETER.

Von *G. Bredig* und *O. Hahn*.



n Nr. 29 dieses Jahrganges teilt Herr Job mit, dass er ebenso wie wir auf Grund des Ostwaldschen Prinzipes zur Messung der Geschwindigkeit von Gasentwicklungen ein „Voltamètre indicateur" konstruiert habe, welches mit unserem Ampèremanometer (diese Zeitschr. 7, 259) sehr grosse Aehnlichkeit hat. Wir freuen uns, dass auch Herr Job unabhängig von uns die Brauchbarkeit dieses Prinzipes zur Strommessung ebenfalls bestätigen kann, müssen ihm jedoch mitteilen, dass wir bereits am 30. April 1900, also etwa 6 Wochen früher als er, unser Ampèremanometer ebenfalls beim deutschen Patentamt angemeldet hatten, nachdem es sich bereits ca. ½ Jahr im hiesigen Praktikum bewährt hatte. Unsere Patentanmeldung wurde abgelehnt, weil sie nach der Meinung des Patentamtes mit der nahezu gleichzeitigen Veröffentlichung eines englischen Apparates vom 27. April (Rimingtons Maximum Demand Indikator Electrical Review. London. **46**, S. 697, 1900) kollidierte, welcher ein ähnliches Prinzip mit Anwendung eines porösen Pfropfens lediglich zur einmaligen Registrierung einer maximalen Stromstärke durch Ueberlaufen der Manometerflüssigkeit enthält. Der englische Apparat dürfte übrigens wegen des schwer zu reinigenden, sich leicht verstopfenden porösen Pfropfens kaum mit unserem Ampèremanometer mit leicht zu reinigender und leicht aichbarer Kapillare konkurrieren können.

Da das am 7., resp. 12. Juni 1900 angemeldete „Voltamètre indicateur" des Herrn Job mit unserem erheblich früher (30. April) angemeldeten Ampèremanometer die grösste Aehnlichkeit besitzt, so dürfte die Patentanmeldung des Herrn Job aussichtslos sein.

Wir glauben nicht, dass man auf die Dauer das von uns benutzte, von Herrn Job aber fortgelassene Wattefilter für die Gase entbehren kann, da der feine mitgerissene Flüssigkeitsstaub auch durch die Petroleumschicht schwerlich ganz beseitigt wird. Ob die übrigen sinnreichen Konstruktionen, durch welche sich der Apparat des Herrn Job von dem unsrigen unterscheidet (Thondiaphragma, Trennung der Elektrodengase, Reguliernadel u. s. w.), in der That Vorzüge desselben vor dem unsrigen bewirken, wird die Praxis entscheiden. Einfacher dürfte jedenfalls unser Instrument (das übrigens der Firma F. Hugershoff-Leipzig durch Gebrauchsmuster gesetzlich geschützt ist) sein.

Leipzig, 22. Januar 1901.

Physik.-chem. Institut.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Rücksicht auf die Entwicklung des Wasserstoffes bei der Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure. H. J. S. Sand. Comptes rendus **131**, 992—995 (1900). Aus der Konzentration c_0 beim Beginn einer Elektrolyse einer Salzlösung, deren Werte für die Ueberführungszahlen n_a und n_c sind, dessen Diffusion dem Fickschen Gesetz gehorcht (der Koëffizient k) und das auf die Kathode einen gleichmässigen Niederschlag giebt, berechnet sich die Konzentration c an der Elektrode in einem gleichmässigen Cylinder nach Durchgang des Stromes i während der Zeit t zu:

$$1)\qquad c = c_0 - \frac{2 i n_a}{\sqrt{\pi \cdot f}} \sqrt{\frac{t}{k}},$$

$$2)\qquad c = c_0 - \frac{2 i (1 - n_c)}{\sqrt{\pi \cdot f}} \sqrt{\frac{t}{k}}.$$

Diese Gleichungen benutzte Verfasser z. B., um die Diffusionskonstante des Kupfers zu berechnen. Für Mischungen lässt sich zur Zeit keine analoge Rechnung durchführen, doch benutzte Verfasser die Formeln zur Berechnung einer oberen und unteren Grenze der Zeit, die nötig ist, bis die Konzentration des Kupfers in saurem Kupfersulfat durch die Elektrolyse Null wird. Es scheint aber, als wenn die aus der ersten Gleichung ausgerechneten Werte der Zeit mit derjenigen Zeit übereinstimmen, die verfliesst,

bis neben dem Kupfer auch der Wasserstoff sich auszuscheiden beginnt, wo also die Konzentration des Kupfers an der Kathode fast Null ist. Die Uebereinstimmung ist eine recht gute, besonders bei höheren Stromdichten, wie folgende Tabelle zeigt.

Bei der Konzentration von

$$Cu = 0{,}06618 \frac{\text{mg aequ.}}{\text{ccm}}$$

$$H_2SO_4 = 0{,}0275 \quad \text{"}$$

i $\frac{\text{Milliampère}}{\text{qcm}}$	Zeit beobachtet	Zeit berechnet nach der Gleichung I $t = \frac{1023}{i^2}$
0,304	2299	2084
0,315	2253	1938
0,400	1203	1202
0,581	621	570
0,718	378	373
1,099	166	159
1,621	78	73
2,576		

Für $Cu = 0{,}1483 \frac{\text{mg aequ.}}{\text{ccm}}$

$$H_2SO_4 = 0{,}1804 \quad \text{"}$$

0,575	2970	2801
0,795	1580	1463
1,051	888	839
1,691	357	323
2,64	140	133
4,03	63	57

Man kann also hieraus als erwiesen betrachten, dass die Verarmung des Elektrolyten bei der Kathode an Kupfer die Hauptschuld an der Mitausscheidung des Wasserstoffes trägt. Dem würde Bewegung der Flüssigkeit abhelfen, und hat Verfasser in Fällen, wo schon in der ersten Minute 61 % des Stromes der Wasserausscheidung zufiel, dieselbe durch Bewegen der Flüssigkeit ganz vermeiden können. Für die Technik ist dieses Ergebnis von Wichtigkeit, wenn auch bereits bekannt war, dass die Bewegung der Elektrode oder der Flüssigkeit die Mitausscheidung des Wasserstoffes erschwert.

H. D.

METALLE.

Schmelzpunkte des Goldes und Kupfers wurden von L. Holborn & Day bestimmt. Ann. d. Phys. **4**, 99 (1901). Der Schmelzpunkt des Goldes ergab sich, nach zwei verschiedenen Methoden gemessen, zu 1063,5, resp. 1063,9°, der des Kupfers zu 1064,9°. H. D.

Die Aluminiumproduktion in der Welt seit 1889. Die elektrotechnische Zeitschrift giebt eine Tabelle des Chemical Trade Journal wieder.

	Vereinigte Staaten	Andere Länder
	Menge in Tonnen	
1889	21,6	70,9
1890	27,9	165,3
1891	68,2	233,4
1892	118,1	487,2
1893	154,4	716,0
1894	250,0	1240,9
1895	417,3	1418,2
1896	590,9	1659,7
1897	1814,4	3394,4
1898	2358,7	4500,0
1899	2948,4	6000,0
1900 (geschätzt)	4000,0	7500,0

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Darstellung und Eigenschaften der Neodym- und Praseodymcarbide. Moissan. Comptes rendus **131**, 595—600 (1900). 250 g eines von Demarçay dargestellten Neodymoxyds Ne_2O_3 wurde mit 26 g Kohle und wenig Terpentin briquettiert und langsam in einem Perrotschen Ofen erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte, in einem Exsiccator erkalten lassen und dann im Moissanschen Ofen mit 50 Volt und 900 Amp. vier Minuten erhitzt. Man erhält eine geschmolzene Masse, die leicht auseinanderfällt. Erwärmt man zu lange, so greift das Carbid den Tiegel an und löst Kohle auf. Praseodymoxyd, 250 g auf 32 g Kohle, wurde ebenso behandelt und ergab ein ganz ähnliches Produkt. Beide Carbide sind gelb, etwas dunkler als Aluminiumcarbid, krystallinischer Struktur. Wasserstoff greift sie nicht an, Fluor sehr lebhaft, wenn etwas vorgewärmt; die Fluoride sind unlöslich im Wasser, das Neodymfluorid schwach grünlich, das Praseodymfluorid schwefelgelb. Die durch Verbrennung mit Chlor gewonnenen Chloride sind im Wasser mit Wärme-Entwicklung löslich; Brom und Jod wirken ebenfalls bei Rotglut auf das Carbid ein. Im Sauerstoffstrom bei 400° verbrennen beide Carbide, das Neodymoxyd ist lila, Praseodymoxyd schwärzlich. Schwefel wirkt langsam, Stickstoff bei 1200° unter oberflächlicher Bildung von Nitriden, die mit Wasser Ammoniak liefern. Etwa aufgelöste Kohle scheidet sich als Graphit beim Erkalten des Carbids aus.

Wasser giebt, ausser dem grünlichen Neodymoxydhydrat und dem violetten Praseodymoxydhydrat, folgende Gase:

	Neodym	Praseodym
Acetylen	66,16	67,9,
Aethylen-Kohlenwasserstoffe	6,3	3,0,
Methyl-Kohlenwasserstoffe .	27,5	29.



Salpetersäure greift die Carbide nicht an, mit Wasser verdünnt, entwickelt sie Kohlenwasserstoff. Konzentrierte heisse Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure reduziert, verdünnte wirkt wie Wasser. Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme unter Lichterscheinung, und giebt eine im Wasser mit rosa Farbe lösliche Neodymverbindung und mit grüner Farbe lösliche Praseodymverbindung. Die Analysen ergaben:

	beob.	ber. f. NeC_2, resp. PrC_2
Neodym . . .	85,3	85,68,
Kohle	13,9	14,32,
Praseodym . .	84,86	85,41,
Kohle	13,95	14,58.

Fassen wir die Erfahrungen über Cer-, Lanthan-, Neodym- und Praseodymcarbid zusammen, so zeigt sich, dass sie zwischen den nur Acetylen liefernden Erd-Alkalicarbiden und dem nur Methan liefernden Aluminiumcarbid stehen. In dem mit Wasser entwickelten Gasgemisch herrscht das Acetylen mehr vor bei Cer, als bei Neodym und Praseodym. H. D.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Elektrolytische Oxydation von Toluol. A. Merzbacher und E. F. Smith. Journ. of Am. chem. Soc. **22**, 723—725 (1900). Verfasser hofften, die Methylseitenkette zu Karboxyl zu oxydieren. Die meisten der beschriebenen Versuche verliefen resultatlos. Bei einem Versuch — 55 g Toluol, 190 ccm Alkohol, 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 15 ccm Wasser, Stromdichte 1,1 bis 1,6 Amp./qdm., 5 bis 26 Volt, 20 bis 33° in 12 Stunden — roch die Flüssigkeit nach Benzaldehyd und Aethylbenzoat. Benzoësäure konnte nachgewiesen werden, doch war die Ausbeute weit entfernt, quantitativ zu sein. Eine andere Fraktion enthielt Hydrazobenzaldehyd. Bei weiteren Versuchen wurden auch Benzaldehyd und Ethylbenzoat nachgewiesen. Sauerstoff und Kohlensäure entwickelten sich. H. D.

KLEINERE MITTEILUNGEN.

Gasdichte Rührer.

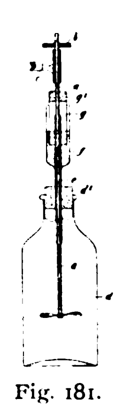


Fig. 181.

Auf Ersuchen der Firma F. Hellige & Co., Freiburg i. B., macht die Redaktion darauf aufmerksam, dass ein gasdichter Rührer bereits vor Jahren von Herrn Dr. E. Freyss in Mülhausen i. E. angegeben wurde und im Juli 1898 unter Nr. 96833 der Firma durch Gebrauchsmuster geschützt wurde. Die Konstruktion des Rührers zeigt die nebenstehende Fig. 181.

Der Preis komplett, Rührer, Hülse, Rolle und Klemme, beträgt 6 Mk.

Elektrizitätsdiebstahl.

Vor etwa fünf Jahren erregte ein Fall von Elektrizitätsdiebstahl dadurch allgemeines Aufsehen, dass nach juristischer Entscheidung in höchster Instanz seine Strafbarkeit in Abrede gestellt wurde, da die entwendete „Elektrizität" nicht die Kennzeichen einer „körperlichen Sache" besitze. Diese scheinbare Diskrepanz zwischen dem Rechtsgefühl und dem Buchstaben des Gesetzes hat eine Fülle von Litteratur gezeitigt, die zum Teil von grossem Interesse für unseren Leserkreis ist und deshalb hier im Zusammenhang besprochen werden möge.

Ostwald (Deutsche Juristen-Zeitung **2** [1897], S. 115—117) hebt zunächst hervor, dass der Gegenstand des Diebstahls die elektrische Energie ist, und erörtert im bejahenden Sinne, dass diese die Kennzeichen einer beweglichen Sache im juristischen Sinne habe, somit Gegenstand eines Diebstahls sein kann. Als Belege werden angeführt die Beweglichkeit der elektrischen Energie mittels Akkumulatoren, und der Vergleich mit Gas- oder Druckluft-Diebstahl, bei denen es auch nur auf die Energie-Erbeutung, nicht auf die entwendete Materie, ankommt.

In Ablehnung dieser, dem Naturwissenschaftler unzweifelhaft richtig erscheinenden Auffassung haben die Diskussionen der Juristen dennoch ein Spezialgesetz notwendig gemacht, welches am 9. April 1900 als „Gesetz betreffend die Bestrafung der Entziehung elektrischer Arbeit" eingeführt wurde.

Aus Anlass dieses Gesetzes hat sich zunächst der Präsident der physikalischen Reichsanstalt, **F. Kohlrausch,** der sehr dankenswerten Aufgabe unterzogen, **„die Energie oder Arbeit und die Anwendungen des elektrischen Stromes"** in allgemein verständlicher Weise darzustellen (s. S. 308). Es giebt wohl keine Schrift, deren Lektüre dem Naturforscher und überhaupt jedem, der Naturwissenschaft zur allgemeinen Bildung rechnet, so ans Herz zu legen ist, wie gerade diese; der Laie und der junge Physiker wird daraus in anregendster Form Belehrung schöpfen, und wem der Stoff nichts Neues bringt, dem wird es die Darstellung bieten. In dem letzten Kapitel: „Inwiefern kann die Energie eine Sache genannt werden?" zieht der Verf. die für obige juristische Frage wertvollen Schlüsse, die genau ebenso ausfallen, wie sie a. a. O. von Ostwald gewonnen wurden. Von besonderem Interesse ist hier der Hinweis auf die neuere Entwicklung des Kleinverkehrs in Werten, der allmählich statt der Körper als Objekte die Energieen einführt, so dass es für das Rechtsleben immer wichtiger wird, den gezwungenen Unterschied



zwischen Energie und körperlicher Sache fallen zu lassen.

In noch eingehenderer und gleichzeitig juristisch- wie naturwissenschaftlich-fachmännischer Weise erörtert letztere Fragen der Sohn des ebengenannten Verfassers, Referendar Dr. **Ed. Kohlrausch,** in Zeitschrift für die ges. Strafrechtswissenschaft **20** (1900), S. 459—510 in einer längeren Abhandlung über das oben genannte Gesetz vom 9. April 1900. Hierin wird besonders darauf hingewiesen, dass durch das Spezialgesetz der Diebstahl an elektrischer Arbeit als ein delictum sui generis hingestellt und thatsächlich nur als ein furtum usus unter Strafe gestellt sei, das nicht mit anderen Sachdiebstählen rangiert. Dieser Umstand, sowie eine ganze Reihe weiterer Konsequenzen, die wesentlich aus der Ablehnung des Sachbegriffs für die elektrische Energie entspringen, werden erörtert und erweisen die Mängel dieses Spezialgesetzes. Als körperliche Sache im Sinne des Gesetzes wird vom Verf. zweckmässig jedes Ding betrachtet, das eine reale, nicht lediglich in der menschlichen Vorstellung konstruierte Existenz hat; hierin sind also die Formen der Energie mit inbegriffen. Sehr zutreffend wird auch in der Einleitung dieses Artikels auseinandergesetzt, dass es sich bei den „Elektrizitäts"-Diebstählen nicht um eine Entwendung des elektrischen Stromes selbst handelt, da dieser quantitativ in die beraubte Leitung zurückfliesst, so dass es ganz müssig ist, sich über das Wesen der Elektrizität juristischerseits den Kopf zu zerbrechen.

Wie man sieht, ist durch das Gesetz zwar der unerträgliche Zustand der Straflosigkeit von Elektrizitätsdieben im wesentlichen beseitigt, doch lässt das Wie noch manches zu wünschen übrig, und es scheint nicht ausgeschlossen, dass die Rechtsprechung in ähnliche Verlegenheiten wie in vorliegendem Falle geraten wird, sobald mechanische Energie-, Licht-, Wärmediebe sich der bequemen Lücke unserer Gesetzgebung bedienen wollen. Der richtigste Ausweg aus dem Widerstreit der Juristen und Naturforscher wäre wohl gewesen, im allgemeinen Teil des Gesetzbuches die Energie als den körperlichen Sachen zugehörig einzuführen.

Von rein juristischer Seite wird die Frage u. a. von Dernburg (D. Jur.-Ztg. 15. 12. 1896), von Freudenthal (Ztschr. ges. Strafrechtswissensch. **17** [1897], 488, 881), von Stenglein (D. Jur.-Ztg. **4** [1899], 246), von Kahl (ibid. **5** [1900], 29) teils mit anderem Ergebnis, teils mit anderer Argumentation behandelt.

R. A.

NEUE BÜCHER.

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von H. Erdmann. Zweite Auflage. XXVI und 757 Seiten, 287 Figuren, 6 Tafeln. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1900.

Dass ein Buch vom Umfang des vorliegenden einem allgemeinen Wunsche entgegenkommt, beweist der Umstand, dass es bereits nach zwei Jahren eine Neuauflage erlebt. Das Verdienst und die Stärke des Buches besteht darin, dass es namentlich die neuen Errungenschaften der Experimentalchemie, wie z. B. die seltenen Gase (die der Verf. mit dem fast zu häufig wiederkehrenden Namen der „Edelgase" belegt), sehr gründlich behandelt. Ueberhaupt verdient die Darstellung des chemischen Thatsachenmaterials mit seinen Beziehungen zur Technik und zum täglichen Leben volle Anerkennung. Das Gegenteil gilt leider von der theoretischen Seite der Chemie, zu deren moderner Entwicklung der Verf. sich oft offenbar absichtlich, oft aus mangelnder Einsicht in diese Seite der Wissenschaft in Gegensatz stellt. Besser als alle Einzelheiten des Buches kennzeichnet sich selbst der Verf., indem er als Maxime aufstellt, dass die modernen Theorieen „niemals kritiklos zum Mittelpunkt der Darstellung werden dürfen". Dieses Prinzip, Wissenschaft zu lehren, erscheint kaum mehr für den ersten Anfängerunterricht würdig. Das Resultat dieses Prinzips ist denn auch, dass das fundamentale Massenwirkungsgesetz, welches alle chemischen Reaktionen und Gleichgewichte beherrscht, in dem ganzen Buche nicht mit einer Silbe Erwähnung findet — wohlgemerkt, in einem Buche, welches beansprucht, auf „rein wissenschaftlicher und moderner Grundlage" zu stehen! Den der Aufnahme gewürdigten Theorieen wird teilweise sehr übel mitgespielt: das Dulong-Petitsche Gesetz wird z. B. in der Weise umgestaltet, dass die Atomwärme 6,4 der festen Elemente als die Molekularwärme aller Elemente erklärt wird, offenbar, weil einerseits viele Metalle einatomige Molekeln haben (mehrere aber nach den Schmelzpunkt-Erniedrigungen auch nicht!), andererseits weil die Gase dem Werte 6,5 der Molekularwärme beim absoluten Nullpunkt zustreben. Dabei wird aber übersehen oder verschwiegen, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Gase ganz andere Werte zeigen, und dass die festen Elemente oft, und namentlich (cf. Behn) bei anderer als gewöhnlicher Temperatur stark von 6,4 abweichen. Die altbekannten Ausnahmen, wie *Be*, *B*, *C*, werden ganz fortgelassen, da gerade diese die Annahme des Verf. ad absurdum führen würden, indem sie Molekeln von weniger als 1 Atom ergäben. Trotzdem erlaubt sich der Verf. zum Beleg seiner Annahme auf S. 40 zwei Tabellen zu geben, die angeblich die aus gefundenen spezifischen Wärmen mittels der Molekularwärme 6,4 berechneten Molekulargewichte enthalten, in Wahrheit aber nichts sind, als eine abgerundete Atomgewichtstabelle, da die spezifischen Wärmen in Wahrheit teils gar nicht bestimmt sind, teils zu erheblich anderen Werten führen. Dass der Verf. es auch sonst mit wissenschaftlicher Exaktheit nicht genau nimmt, dafür sei als Beleg die Behauptung (S. 38) angeführt, dass in allen Fällen der Betrag der Störung der Eigenschaften des Lösungsmittels proportional der Anzahl Mol der

(Fortsetzung Seite 460.)



Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung der Abkürzungen. H. = Höchster Preis. N. = Niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen-Ruhr. Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte Anhalt. Al.-Ind. Neuh. = Aluminium-Industrie A.-G. Neuhausen. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London, Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten.

Nr.	Name der Chemikalien	1. bis 14. Nov. Preise		15. bis 30. Nov. Preise		1. bis 15. Dez. Preise		16. bis 31. Dez. Preise		Quelle der Preisangabe
		N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	Alkohol, -Aethyl, 70er	46,10	47,10	45,50	46,10	44,70	45,50	44,50	44,60	Berlin.
2	— -Methyl									R. H. Paulcke, Lpz.
3	Aluminium-Metall in Barren . . . kg	2,00	2,05	2,00	2,05	2,00	2,05	2,00	2,05	Metallges. Frkf.-M.
4	— — in Blech, 1—3 mm „	4,50	—			4,50	—			D
5	— — in Blättern, 0,5 mm „	5,00	—			5,00	—			„
6	— — fein gekörnt „	5,00	5,25			4,90	5,25			„
7	— Pulver „	6—14	—			6—14	—			„
8	— Bronze { 5 % *Al*	3,00	—			3,00	—			„
9	— Bronze { 10 „ „	4,00	—			4,00	—			„
10	Ammoniumcarbonat, subl. in Stücken 100 kg									R. H. Paulcke, Lpz.
11	— -chlorid, kryst., f. galv. Elem. . . 100 „									„
12	— — sublimiert 100 „									„
13	— -percarbonat									—
14	— -persulfat kg					2,75	3,25			D
15	— -sulfat, roh Tonne	217,30	221,40	217,30	221,40	218,60	221,10	219,80	221,40	Manch. u. London.
16	— — rein kryst. 100 kg									R. H. Paulcke, Lpz.
17	— — reinstes 100 „									„
18	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.									—
19	Antimon Tonne	767,00	787,00	767,00	—	756,50	767,00	756,50	767,00	London.
20	— 100 kg	71,35	71,50	71,35	71,50	70,85	71,50	70,35	70,50	Metallges. Frkf.-M.
21	— -oxyd, Pulver kg	2,75	3,00			2,75	3,00			D
22	— -trisulfid [Antimonium crudum] . 100 „	58,00	—			58,00	—			„
23	Arsen, rein kryst.	145,00	—	145,00	—	145,00	—	145,00	—	„
24	Arsenik in Klumpen Tonne	327,20	—	327,20	—	327,20	—	327,20	—	London.
25	— pulv. „	378,30	388,50	378,30	388,50	378,30	383,40	383 40	393,70	Manchester.
26	Baryum-Metall (elektrolytisch) g									—
27	Beryllium-Metall, pulv. „	25,00	—	25,00	—	25,00	—	25,00	—	D
28	— geschm. „	150,00	—			150,00	—			„
29	Blei, spanisches Tonne	358,00	359,50	349,00	356,50	327,20	347,70	330,00	334,00	London.
30	— englisches „	363,00	365,50	354,00	363,00	337,50	350,00	337,50	341,00	„
31	— 100 kg	33,50	34,00	32,80	33,30	31,50	32,60	31,50	32,50	Metallges. Frkf.-M.
32	— -gelb, siehe Chrom.									—
33	— -glätte 100 „	33,50	34,00	32,80	33,30	31,50	35,50	31,50	32,50	Metallges. Frkf.-M.
34	— — 100 „									R. H. Paulcke, Lpz.
35	— — 100 „	38,00	39,00	38,00	39,00	37,00	39,00	36,50	39,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
36	— -mennige 100 „									R. H. Paulcke, Lpz.
37	— — 100 „	41,60	—	41,60	—	41,60	—	41,60	—	London.
38	— -sulfat 100 „	35,00	—	35,00	—	35,00	—	35,00	—	Anh. Bl.- u. S.-W.
39	— -superoxyd, puriss. kg	3,60	4,00	3,60	4,00	3,60	4,00	3,60	4,00	D
40	— — techn., 96—98 % 100 „	85,00	90,00	85,00	90,00	85,00	90,00	85,00	90,00	„
41	— -weiss, techn 100 „	58,00	—	58,00	—	58,00	—	58,00	—	„
42	— -zucker 100 „	42,00	43,00	42,00	43,00	42,00	43,00	42,00	43,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
43	Blutlaugensalz, gelbes 100 „	131,60	—	131,60	—	131,60	—	123,20	—	London.
44	— — 100 „	131,60	—	131,60	—	131,60	—	123,20	127,40	Manchester.
45	— — 100 „	132,00	133,00	132,00	—	132,00	—	134,00	142,00	Köln.
46	Bor, amorph. dg — kg	8—500	—	8—500	—	8—500	—	8—500	—	D
47	Borax, I a. Tonne	370,00	—	370,00	380,00	370,00	—	370,00	—	Köln.
48	— kryst. „	347,60	—	347,60	—	347,60	—	347,60	—	London.
49	— pulver. „	368,10	—	368,10	—	368,10	—	368,10	—	„
50	— geschmolzen (Glas) 100 kg	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	D
51	Borsäure, techn. rein 100 „	55,00	58,00	55,00	58,00	55,00	58,00	55,00	58,00	„
52	Braunstein, gekörnt, 90 % 100 „	24,00	—			24,00	—			„
53	— pulver., 90 % 100 „	20,00	—			20,00	—			„
54	Cadmium-Metall, Blech kg	12,00	—			12,00	—			„
55	Calcium-Metall g	18,00	—			18,00	—			„
56	— -carbid, 300 Liter pro Kilogramm 100 kg	55,00	—			55,00	—			„
57	Carborundum kg	2,90	3,40			2,90	3,40			„
58	Cer-Metall g	8,50	—			8,50	—			„
59	Cerit kg	5,00	—			5,00	—			„
60	Chilisalpeter, siehe Natriumnitrat.									—
61	Chlor, flüss. i. Eisenbomben, netto . 50 kg	75,00	—			75,00	—			D
62	Chlorkalk (Verbandspreis) Tonne	143,15	—	143,15	—	143,15	—	143,15	—	London.
63	— „	151,00	156,00	133,00	151,00	140,50	146,00	140,50	146,00	Manchester.
64	Chloroform, rein, Ph. G. IV. 100 kg	200,00	210,00			200,00	210,00			D
65	Chrom-Metall, 98-99 %, geschm., *C*-frei 100 „	525,00	1000,00	525,00	1000,00	525,00	1000,00	525,00	1000,00	A. Therm.-G. Ess.
66	— -gelb 100 „	210,00	—			210,00				D
67	— -orange 100 „	260,00	—			260,00				„
68	— -rot 100 „	140,00	—			140,00				„
69	— -säure, pur. kg									R. H. Paulcke, Lpz.
70	Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.									—
71	Didym-Metall, geschm. g	23,00	—			23,00	—			—
72	Eisenvitriol, reinstes 100 kg	20,00	—			20,00	—			D
73	— techn., Ph. G. IV. Tonne	5,00	6,00			5,00	6,00			„
74	Erbium-Metall g	13,00	—			13,00	—			„
75	Formaldehyd (Formol) 100 kg	125,00	—			125,00	—			„
76	Ferrobor (20 % Bor) kg	21,00	—			21,00	—			„
77	— -chrom, 30 % Chrom 100 „	65,00	—			65,00	—			„
78	— — 50 % Chrom 100 „	150,00	—			150,00	—			„
79	— — 60 % „ 100 „	190,00	—			190,00	—			„
80	— -mangan { 50 % *Mn* 100 „	45,00	—			45,00	—			„
81	— -mangan { 80 % „ 100 „	62,00	—			62,00	—			„
82	— -molybdän, 48—50 % *Mo* kg	7,00	8,00			7,00	8,00			„
83	— -nickel, 30 % *Ni* „	2,50	—			2,50	—			„
84	— — 90 % *Ni* kg	5,50	—			5,50	—			D
85	— silicium, 15 % *Si* 100 kg	35,00	—			35,00	—			„
86	— -titan, geschm., 20/25 % *Ti* kg	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	A. Therm.-G. Ess.



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 14. Nov. Preise		15. bis 30. Nov. Preise		1. bis 15. Dez. Preise		16. bis 31. Dez. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
87	Ferrowolfram, 50%	100 kg	500,00	550,00			500,00	550,00			D
88	— -zink, 5% Fe	„	80,00	—			80,00	—			„
89	Flussspat in Stücken	100 „	7,00	—			7,00	—			„
90	Germanium-Metall	g	140.00	150.00			140.00	150,00			„
91	Gold, gefällt	„	3.40	—			3.40	—			„
92	Graphit, Ceylon	100 kg	120.00				120.00	—			„
93	Indium-Metall	g	17,00	—			17,00	—			„
94	Iridium, geschm.	g	5,00	—			5,00	—			„
95	Kalium-Metall	kg	75,00	—			75,00	—			„
96	— -bicarbonat, rein. Ph. G. IV.	100 „	65,00	—			65.00	—			„
97	— -bichromat	100 „	59,10	—	59.40	—	59.40	—	59.40	—	London u. Manch.
98	— — Ia.	100 „	64,00	—	63,00	—	62,00	—	62,00	64,00	Köln.
99	— -bisulfat, techn., geschm.	100 „	50,00	—			50.00	—			D
100	— -carbonat, raff., 80%	Tonne	39,00	—	39,00	—	38,00	—	38.00	—	Köln.
101	— — — 90%	„	42.00		42,00	—	41,00	—	41,00	—	„
102	— chloride, 80%		14.25	—							
103	— — 85 „		14,35	—							Ver-
104	— — 88 „ Bei 500 Doppelcentnern.		14,45	—							kaufs-
105	— — 90 „ Bei kleineren Mengen		14,55	—							Syndikat
106	— — 95 „ Zuschläge per 100 kg.		14,75	—							der Kali-
107	— — 96 „		14,85	—							werke
108	— — 97 „		14,95	—							Stassfurt
109	— — 98 „		15,15	—							
110	— — 98 „ nicht über 1/2% $NaCl$	100 kg	15,25	—							
111	— -chlorat	Tonne									Manchester.
112	— — kryst.	„									London.
113	— — pulv.	„									„
114	— -chromat, kryst.	100 „	115,00	120,00			115,00	120,00			D
115	— -cyanid, 98 bis 100%	100 „	255,00	260.00			255,00	260 00			„
116	— -hydroxyd, 80% Aetzkali	Tonne	550,00	580,00			550.00	580,00			„
117	— — 88 bis 90 „ „	„	650,00	700,00			650.00	700,00			„
118	— -manganat	100 kg	50,00	—			50,00	—			„
119	— -nitrat, Salpeter, engl. raff.	100 „	394.70	397,70	397,70	—	397,70	—	397,70	—	London.
120	— — puriss.	100 „									R. H. Paulcke, Lpz.
121	— -percarbonat	100 „									Al.-Ind. Neuh.
122	— -hypermanganat, Ph. G. IV.	100 „	90,00	100,00	90,00	100,00	90,00	100.00	90,00	100,00	D
123	— -persulfat	kg	4.00	4.50			4,00	4.50			„
124	— -sulfat, reinstes, Ph. G. IV.	100 kg	64,00	—			64.00	—			„
125	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert										
126	48% K_2SO_4	100 kg	8,00	—							V.-S. Stassfurt.
127	— — kryst., 40% K_2SO_4	100 „	6,40	—							„
128	Karnallit										—
129	Kobalt, 98 bis 99%, Stäbe	kg	40.00	—			40.00	—			D
130	Korund	„	1,75	2,00			1,75	2,00			„
131	Kryolith, künstlicher	100 kg	70.00	—			70,00	—			„
132	Kupfer	100 „	153,50	151,00	153,75	154,00	153,00	153,25	153,00	153,25	Metallges. Frkf.-M.
133	—	100 „	156.00	160,00	157,50	160,50	157,50	161.00	156,50	160,50	Eisleben.
134	— gew.	Tonne	1467.50	1480.00	1476,00	1493.00	1454.50	1485,00	1459.50	1491,50	London.
135	— bess. ausgewähltes	„	1603.00	1610,50	1610.50	1615.50	1592,50	1615,50	1592,50	1610,50	„
136	— starke Bleche	„	1758.70	-	1758,70	—	1758,70	—	1758,70	—	„
137	— -legierungen:										
138	Cupromangan, 30% Mn, techn. Fe-frei	kg	3,75	4.00	3,75	4,00	3.75	4,00	3,75	4,00	A. Therm.-G. Ess.
139	— -nickel, 40% Ni	„	3.50	4.00			3.50	4,00			D
140	— sulfat	100 kg	49.00	—	49.50	50.00	49.00	—	49.50	—	Köln.
141	— —	100 „	49.00	51.00	48,50	50,00	48,50	50,00	48,50	49,00	London.
142	— —	100 „	49,00	-	49.00	—	50,00	50.30	50,00	51,00	Manchester.
143	Lanthan-Metall, elektrolyt	g	38,00	—			38,00	—			D
144	— — pulv.	„	18,00	—			18,00	—			„
145	Lithium-Metall	g	10,00	—			10.00	—			„
146	Magnesium-Metall, Barren	kg	24,00	—			24.00	—			„
147	— -chlorid, techn. (je nach Grösse der										Concordia, chem. F.
148	Bestellung und Art der Verpackung)	100 „	2,60	5.50							Leopoldsh.-Stassf.
149	— -oxyd, Magnesia	100 „	110,00	120,00	110.00	120,00	110.00	120,00	110.00	120,00	R. H. Paulcke, Lpz.
150	Mangan-Metall, geschm., C-frei	kg	4.00	8.00	4,00	8,00	4.00	8,00	4,00	8,00	A. Therm.-G. Ess.
151	— -zink, 20% Mn	„	2,50	—	2,50	—	2,50	—	2.50	—	„
152	— -zinn, 45% „	„	4,75	—	4.75	—	4,75	—	4,75	—	„
153	— -superoxyd, siehe Braunstein.										—
154	Mennige, siehe Blei.										—
155	Molybdän-Metall, pulv.	kg	10,00	11.00			10,00	11,00			D
156	— — geschm.	„	300,00	—			300,00	—			„
157	— -glanz	„	3.25	—			3,25	—			„
158	— -säure, pur.	„	5.00	—			5.00	—			„
159	Natrium-Metall	„	4,50	—			4.50	—			„
160	— -bicarbonat	Tonne	148.20	—	148.20	—	148.20	—	148,20	—	London.
161	— —	„	132,90	138,00	130,30	138,00	130,30	138,00	130.30	133.00	Manchester.
162	— -bichromat, pur. cryst.	100 kg	85.00	90,00			85,00	90,00			D
163	— -borax, siehe Borax.										—
164	— -carbonat, calciniert, 48%	Tonne									Manchester.
165	— — 58%	„	123,00	-	123.00	—	123,00	—	123.00	—	London.
166	— — kryst.										„
167	— -chlorat, reinstes	100 kg	200,00	—			200.00	—			D
168	— — Ph. G. IV.	100 „	42,00	—			42.00	—			„
169	— -chlorid, Steinsalz, Kochsalz	Tonne	80,00	—			80,00	—			„
170	— -chromat, techn.	100 kg	55.00	60.00			55,00	60,00			„
171	— -hydroxyd, 76 bis 77%	Tonne	227.50	232.50	227,50	232,50	227,50	232,50	230,00	235,00	Manchester.
172	— — 70%	„	207.00	212.00	207.00	212,00	207.00	212,00	209,60	214,70	„
173	— — 60%	„	186.60	191.70	186.60	191,70	186,60	191,70	189,00	194.30	„
174	— — 70%	„	220.00	225.00	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	London.
175	— -manganat, roh	100 kg	40.00	42,00			40,00	42,00			D
176	— -nitrat, Chilisalpeter	100 „	16.80	17.60	15,70	16,80	15.70	16,00	15,90	16,00	Antwerpen.
177	— — raff.	100 „	16.30	16,40	16,10	16.30	16.20	16,40	16,50	16,65	Hamburg.
178	— — „	100 „	17.90	18,50	18,50	—	18,50	—	18,50	—	London.
179	— — gew.	100 „	17.50	17,90	17,90	—	17.90	—	17.90	—	„
180	— -perchlorat, pur.	100 kg	550,00	—			550.00	—			D
181	— -persulfat, puriss.	kg	5.50	—			5,50	—			„



Nr.	Name der Chemikalien	Einheit	1. bis 14. Nov. Preise N.	H.	15. bis 30. Nov. Preise N.	H.	1. bis 15. Dez. Preise N.	H.	16. bis 31. Dez. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
182	Natriumsulfat, roh (Salzkuchen)	Tonne									Manchester.
183	— kryst., Glaubersalz	"									"
184	Nickel-Metall in Barren	kg	3.50	3,75	3,50	3,75	3,50	3,75	3,50	3.75	Metallges. Frkf.-M
185	— — —	Tonne	3580,00	—	3476,50	3580,00	3476,50	—	3476,50	—	London.
186	— — Blech	kg					7,50	-			D
187	— — Draht	"					7,50	-			"
188	— -oxyd, schwarz, techn.	"	4,00	—			4.00	—			"
189	— -sulfat, kryst.	100 "					90,00	95,00	90,00	95.00	"
190	— Ammoniumsulfat	100 "									R. H. Paulcke, Lpz.
191	Osmium-Metall	g	4.50	—			4.50	—			D
192	Palladium	"	4.00	—			4,00	—			"
193	Phosphor, gelb (Stangen)	100 kg	340.00	400,00			340,00	400,00			"
194	— rot (amorph)	100 "	450.00	500,00			450,00	500,00			"
195	Platin (Draht)	g	2.60	—							Heraeus. Hanau.
196	Quecksilber-Metall in Flaschen	34.5 kg	186.60	—	186.60	—	186.60	-	186,60	—	London.
197	— -chlorid	"									R. H. Paulcke, Lpz.
198	— -chlorür	"									"
199	— -sulfid, Zinnober	"	7,00	—			7,00	—			D
200	Rhodium-Metall	g	10,00	12.00			10.00	12.00			"
201	Rubidium-Metall, pur.	"	20,00	—			20,00	—			"
202	Ruthenium-Metall, Pulver	"	10.00	—			10.00	—			"
203	Rutil	100 kg	220,00	240.00			200,00	210,00			"
204	Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.										—
205	Salpeter, siehe Kaliumnitrat.										—
206	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter		8.00	—			8.00	—			D
207	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18.00	20,00			18.00	20.00			"
208	Säuren: Essigs. Eisessig, 99 bis 100%	100 "	67.00	70,00			67,00	70.00			"
209	— 80%, rein	100 "	53.00	58.00			53,00	58.00			"
210	— 50 " "	100 "	34.00	39.00			34,00	39.00			"
211	— 50 " technisch	100 "	27.00	30,00			27,00	30.00			"
212	Fluorwasserstoffs., techn. rein, 55%	100 "	44.00	45,00			44 00	45.00			"
213	— arsenfrei, 40%	100 "	125,00	130,00			125,00	130,00			"
214	Phosphorsäure, glasige	kg	3.10	—			3.10	—			"
215	— chemisch rein, flüssig, 60° Be.	100 "	175.00	180.00			175.00	180.00			"
216	— roh, 40%	100 "	45.00	50.00			45,00	50,00			"
217	Pikrinsäure, kryst.	100 "	280.00	300.00			280,00	300,00			"
218	Pyrogallussäure, Ph. G. IV.	kg	17,00	17,50			17,00	17,50			"
219	Salicylsäure, synth.	"	32.00	—			32.00	—			"
220	Salpetersäure, techn. rein, 40° Be.	100 kg	32.00	—			32,00	—			"
221	— chlorfrei, gereinigt, 40°	100 "	36,00	38.00			36,00	38,00			"
222	Salzsäure, roh	100 "	8,00	12.00			8,00	12.00			"
223	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 "	9.50	14.50			9,50	14,50			"
224	— — — 23° Be.	100 "	22.00	—			22.00	—			"
225	Schwefelsäure, roh	100 "									R. H. Paulcke, Lpz.
226	— gereinigt, 66° Be., Ph. G. IV.	100 "	24.00	27.00			24,00	27,00			D
227	— arsenfrei, 66° Be.	100 "	11,00	15,00			11,00	15,00			"
228	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 "									R. H. Paulcke, Lpz.
229	— — — — 21° Be.	100 "									"
230	— reinste	100 "									"
231	Selen in Stangen	kg	120.00	—							D
232	Silicium, kryst.	"	200.00	250.00			200.00	250.00			"
233	— amorph	"	100.00	120.00			100.00	120.00			"
234	Silber-Metall	"	140,00	—			140.00	—			"
235	— Unze in Pence engl.		$29\frac{8}{16}$	$29\frac{15}{16}$	$29\frac{9}{16}$	$29\frac{11}{16}$	$29\frac{11}{16}$	$29\frac{14}{16}$	$29\frac{8}{16}$	$29\frac{10}{16}$	London.
236	Soda, siehe Natriumcarbonat.										—
237	Steinsalz, siehe Natriumchlorid.										—
238	Strontium-Metall	g									—
239	Tellur in Stangen	kg	450.00	—			450,00	—			D
240	Thallium-Metall	"	110.00	—			110,00	—			"
241	Titan-Metall	"	200.00	—			200.00	—			"
242	Uran-Metall	"	800.00	—			800.00	—			"
243	Vanadium-Metall	g					5,00	—			—
244	Wasserglas-Kalilösung, 28° Be.	100 kg	20.00	25,00							D
245	— -Natronlösung, 55 bis 50° Be.	100 "	13.00	16,00			14,00	17.00			"
246	Wasserstoff										—
247	Wismut-Metall, käufl.	kg	17.50	19.00			17.50	19.00			D
248	— — arsenfrei	"	18.50	20.00			18.50	20,00			"
249	Wolfram-Metall, rein, Pulver, 95-95%	"	4.00	—			4,00	—			"
250	— -säure, rein	100 "	1000.00	—			1000,00	—			"
251	Yttrium-Metall	g	14.00	—			14.00	—			"
252	Zink	100 kg	37.50	37,80	37,50	37.80	37.00	37.20	36.50	37.00	Metallges. Frkf.-M.
253	— gew.	Tonne	384.50	388,50	388,50	393.50	381,00	393,50	381.00	383,50	London.
254	— bessere Marken	"	393.50	—	396.50	400.00					"
255	— gewalztes schlesisches	"	460.00	480.50	460,00	—	460,00	—	460,00	—	"
256	Zinn, Straits	Tonne	2536.00	2607.50	2574.00	2638,50	2377,00	2543.00	2296.00	2507.50	"
257	— englisches	"	2608.50	2730,00	2694.00	2720.00	2495,00	2628.00	2423.00	2577.00	"
258	— Ia. raff. in Blöcken (Marke)	100 kg	255.00	263.60	260,00	265.00	245,00	260.00	234.00	245.00	Roberton & Bense.
259	— Ia. " " Stangen (Marke)	100 "	257.00	265.00	262.00	267,00	247,00	262,00	236,00	247,00	Zinnwerke Tostedt
260	Zinnober, siehe Quecksilbersulfid.										—
261	Zirkonium-Metall, techn.	kg	400.00	—			400.00	—			D

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste.



gelösten Stoffe sei. Das wichtige und wohlbekannte Prinzip der Luftverflüssigungsmaschine (S. 226) wird völlig falsch dargestellt. S. 254 wird in bewusstem Gegensatz zu den Ergebnissen physikalisch-chemischer Untersuchung die Formel der Ueberschwefelsäure zu HSO_4 statt $H_2S_2O_8$ angeführt. Wie schon in der Vorrede, so merkt man an vielen Stellen des Buches, dass der Verf. zu denen gehört, welche der Ionentheorie nicht hold sind. Eine offenbare Missgunst gegen ihre Erfolge, die der Stimmung vieler Chemiker der alten Schule entspricht, tritt überall hervor, wo die Berücksichtigung der Ionentheorie sich schlechterdings nicht vermeiden liess, und es ist ordentlich amüsant zu verfolgen, wie überall da mit grösster Gewissenhaftigkeit teils wirkliche, teils aber auch sehr absurde (S. 716, Löslichkeit) Bedenken gegen die Theorie mit verabfolgt werden, statt dieselbe da zu verwenden, wo sie ihre grossen Erfolge in der Darstellung chemischer Verhältnisse errungen hat, wie bei der Analyse und den Umsetzungsreaktionen der Salze, Säuren und Basen. Hiernach wird man auch nicht erwarten, die Chemie so dargestellt zu finden, wie sie gerade für den Gebrauch des Elektrochemikers wünschenswert ist, dem ohne die Ionentheorie nicht gedient ist. Die separate und, wie erwähnt, wenig authentische Behandlung der wichtigsten neuen Theorieen in eingeschalteten kurzen Abschnitten kann nicht als genügende Modernisierung der Chemie anerkannt werden, wie sie z. B. in ausgezeichneter Weise die schönen Lehrbücher von Holleman (s. S. 84 dieses Jahrg.) und Ostwald bieten. Uneingeschränktes Lob verdient die Ausstattung an Figuren und Tafeln, namentlich letztere sind von bewunderungswürdiger Ausführung. R. A.

Fortschritte der Elektrotechnik. Von Dr. Karl Kahle. 13. Jahrgang. Jahr 1899. 3. Heft. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1900.

Wir haben an dieser Stelle schon häufig Gelegenheit gehabt, auf die Vorzüge des Vierteljahresberichtes über die Fortschritte der Elektrotechnik hinzuweisen, und verfehlen auch beim Erscheinen des vorliegenden Heftes nicht, denselben wiederum empfehlend in Erinnerung zu bringen. B.

Max Kaehler & Martini, Fabrik chemischer, elektrochemischer und bakteriologischer Apparate. Berlin W., Wilhelmstrasse 50. Teil III, Spezialliste Nr. 2. Apparate zur Elektroanalyse, elektro- und physikochemische Apparate.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung 1901 soll vom 17. bis 20. April in Freiburg i. B. stattfinden. Anträge sind satzungsgemäss spätestens acht Wochen vorher, also bis zum 20. Februar, schriftlich beim Vorstande einzureichen.

Die Anmeldung von Vorträgen wird möglichst zeitig erbeten.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 789. Meiner, Arthur, Verlagsbuchhändler, Inhaber der Firma Joh. Ambr. Barth, Leipzig, Rossplatz 17.

„ 790. Heimrod, Geo. W., Instruktor für physik. Chemie, Harvard Universität, Cambridge (Mass.), 27 Perkins Hill.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 21. Februar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 734. Demengson, A., Chemiker, La Praz bei Modane (Savoye); durch P. Th. Müller.

„ 735. Bauer, E., stud. chem., Nancy, Inst. chim. de l'univers.; durch P. Th. Müller.

„ 736. Just, Gerhard, Karlsruhe, Bismarckstr. 16; durch Julius Wagner.

Adressenänderung.

Nr. 706. Möller, jetzt: Hadmersleben (Bezirk Magdeburg), Gasthof zum Landhause.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 33. 14. Februar 1901. VII. Jahrgang.

NOCHMALS DIE STELLUNG DER ELEKTROCHEMIE IM UNTERRICHT DER TECHNISCHEN HOCHSCHULEN.

Von *F. Foerster*.



err R. Lorenz hat auf der Züricher Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft infolge von Anregung seitens der Geschäftsstelle der Gesellschaft die Frage nach der Ausbildung des Elektrochemikers behandelt. Seine damaligen Ausführungen hat er jetzt in einem kleinen Bändchen, mit zahlreichen Anmerkungen erweitert, besonders herausgegeben. Da er sich in einer dieser Anmerkungen auch gegen den von mir früher vertretenen Standpunkt[1]) wendet, sehe ich mich genötigt, auf die Lorenzsche Broschüre hier einzugehen.

Es heisst dort: „. . . . Auf Grund dieses Programms sucht nun Foerster zu zeigen, dass für die Elektrochemie kein Bedürfnis vorliegt, einen von dem der Chemie abweichenden Studiengang einzuführen.

„Wenn ich nun in Bezug auf das Programm mit Foerster übereinstimme, so vermag ich nicht, den eben erwähnten Konsequenzen vollständig zuzustimmen. Schon eine flüchtige Betrachtung dieses Programms und eine Vergleichung der darin genannten Gegenstände mit den thatsächlich in den Lehrplänen und Diplomprüfungen der technischen Hochschulen aufgenommenen und geforderten ergiebt ohne weiteres eine recht erhebliche Differenz zwischen beiden. In den Diplomprüfungen und Studienprogrammen sind z. B. stets eine Reihe von Fächern obligatorisch, die die Erweiterung und Verbreiterung der Kenntnisse in Rücksicht auf die Nahrungsmittelchemie oder die technisch-analytische Thätigkeit betreffen, während die Erweiterungen, welche der Elektrochemiker braucht, thatsächlich nicht darin enthalten sind. Foerster kommt selbst hierauf zu sprechen und wägt ab, welche Unterrichtsgegenstände in Rücksicht auf die elektrochemisch wichtigen Fächer beschränkt werden müssten, und konstatiert, dass man thatsächlich in das Dilemma der Beschränkung anderer Fächer hineinkommt. Seiner Ansicht nach wird die Schwierigkeit dadurch beseitigt, dass die die Elektrochemie ergänzenden Fächer wohl als Lehrfach, nicht aber als Examensfach eingesetzt werden sollten. Hiergegen ist aber, glaube ich, ganz sicher der Einwand berechtigt, dass die meisten Studierenden, die ihr Diplom ablegen wollen, thatsächlich gar nicht in der Lage sind, all die schönen Gegenstände, welche man ihnen in Bezug auf die Elektrochemie darbietet, zu besuchen. Hierzu müsste, wenn man diese nicht in das Examen einsetzen will, doch gleichzeitig auch eine bedeutende Beschränkung der anderen Fächer auch im Examen stattfinden. Anderseits ist aber eine solche Beschränkung gar nicht wünschenswert. Meiner Ansicht nach ist daher der einzige Ausweg der, dass man ein eigenes Schlussdiplom für Elektrochemiker einführt. Man lasse den künftigen Elektrochemiker so lange als nur irgend möglich gemeinsam mit dem Chemiker oder technischen Chemiker studieren, zum Schlusse aber lasse man ihn seiner Neigung und seinem künftigen Lebensberuf zustreben und ihn die Dinge lernen, die er braucht und über welche in elektrochemischen Kreisen vollständige Einigkeit herrscht.

„Einen ähnlichen Standpunkt hat die Kommission zur Beratung der für die Ausbildung der technischen Chemiker vorliegenden Bedürfnisse in Berlin (Reichs-Gesundheitsamt) 1897 eingenommen. In dem Bericht über die Ergebnisse dieser Erhebungen heisst es: ‚Die Frage, ob für einzelne Zweige der Industrie eine besondere Ausbildung an den Hochschulen erforderlich sei, wurde verneint; nur für die Elektrochemiker könnte dies in Frage kommen.'"

Der hierauf notwendigen Entgegnung möchte ich vorausschicken, dass ich ausgesprochenermaassen bei meinen früheren, wie übrigens auch bei den jetzigen Ausführungen die Verhältnisse solcher technischen Hochschulen im Auge hatte, denen das Recht zur Promovierung von Doktor-

1) Diese Zeitschr. 6, 453.

Ingenieuren verliehen ist, also allein reichsdeutsche technische Hochschulen. Sofern Lorenz andere als die hier herrschenden Unterrichtsbedingungen mit seinen Bemerkungen gemeint hat, liegt es nicht in meiner Absicht, seinen Ausführungen entgegenzutreten, aber die so allgemein gehaltene Form seiner Behauptungen nötigt mich zur Entgegnung.

Uebrigens sind sein und mein Standpunkt keineswegs so ausserordentlich verschieden; Lorenz glaubt, dass der Elektrochemiker zwar möglichst lange, aber nicht bis zur Diplomhauptprüfung mit den anderen Chemikern einen gemeinsamen Studiengang haben soll, während ich es nicht nur für möglich, sondern auch für höchst wünschenswert halte, dass die Spezialisierung der Chemiker, also auch diejenige zum Elektrochemiker, erst nach der Diplomhauptprüfung, mit der Uebernahme der Promotionsarbeit erfolgt.

Die Behauptungen aber, mit denen Lorenz seinen Standpunkt stützt, kann ich durchaus nicht als den thatsächlichen Verhältnissen unserer Hochschulen entsprechend anerkennen.

Ich muss bestreiten, dass zwischen dem von mir früher für das elektrochemische Studium als wünschenswert bezeichneten Programm und dem, was die Lehrpläne unserer Hochschulen bieten, erhebliche Differenzen vorkommen, Differenzen, die sich nach Lorenz' Ansicht lediglich beziehen auf die für die Studierenden bestehende Möglichkeit, sich mit physikalischer Chemie und Elektrochemie zu beschäftigen. Wenn das der Fall wäre, hätte ich gewiss nicht die Forderung nach übereinstimmender Ausbildung der Elektrochemiker mit den anderen Chemikern erhoben. Dass die Chemiker an unseren Hochschulen bei ihren Studien mit Gegenständen aus der Nahrungsmittelchemie überlastet wären, ist schon deshalb unzutreffend, weil wir ja die besondere staatliche Nahrungsmittelchemiker-Prüfung haben. Worin aber nun gar eine für den zukünftigen Elektrochemiker zu starke Betonung der technischen Analyse erblickt werden soll, ist mir völlig unerfindlich.

Ganz besonders aber muss ich bestreiten, dass aus unseren Diplomprüfungen für Chemiker chemische Fächer gestrichen werden müssten, um der physikalischen Chemie und der Elektrochemie Platz zu machen; denn nur unter dieser Bedingung wäre doch das von Lorenz für die Elektrochemiker geforderte besondere Schlussexamen zu rechtfertigen. Die Dinge liegen an unseren technischen Hochschulen thatsächlich so, dass anerkanntermaassen der durch den Verein Deutscher Chemiker aus der Technik übermittelten Forderung genügt werden kann, nach welcher jeder Chemiker in dem Maasse sich mit den Lehren der physikalischen Chemie und der Elektrochemie vertraut machen soll, dass er sich über die Kenntnis ihrer Grundzüge in der Diplomprüfung ausweisen kann.

Den zukünftigen Elektrochemiker hindert an unseren Hochschulen nichts, die Dinge zu lernen, die er braucht, und zwar ohne dass deshalb für ihn eine Beeinträchtigung der Ausbildung in anderen Teilen der Chemie notwendig würde, und ohne dass hierzu ein besonderes Examen geschaffen werden müsste.

Wenn Lorenz sagt, dass ich abgewogen hätte, ob und welche Unterrichtsgegenstände unseres heutigen Studienganges für Chemiker zu Gunsten der Elektrochemie beschränkt werden müssten, so liegt hier ein Missverständnis vor, und ich finde in meinem früheren Aufsatz keine Stelle, welche diese Behauptung rechtfertigt. Ich habe vielmehr mit grosser Entschiedenheit es früher betont, dass für den Elektrochemiker der ganze, an unseren Hochschulen zur Zeit übliche Studiengang uneingeschränkt erforderlich ist, und habe diesen Standpunkt auch unmittelbar im Anschluss an den Lorenzschen Vortrag in Zürich öffentlich zum Ausdruck gebracht. Es ist meine Ueberzeugung, dass im Interesse der ganzen Chemie von den drei Zweigen, in welche sie heute zerfällt:

anorganische Chemie,
organische Chemie,
physikalische Chemie (von der ja die Elektrochemie nur ein Teil ist),

in der Ausbildung unserer Studierenden keiner zu Gunsten des anderen vernachlässigt werden sollte[1]). Wenn ich dabei die technische Chemie

[1]) Das ist in Hinblick auf die physikalische Chemie und Elektrochemie um so eher erfüllbar, als hier die Zeit für das nötige Praktikum verhältnismässig kurz sein kann. Ich habe mich überzeugt, dass die früher von mir für das elektrochemische Uebungspraktikum



nicht besonders erwähne, so geschieht das, weil ich in jeden der genannten Zweige seine technische Anwendung einbegriffen wissen möchte; auch die analytische Chemie ist ja in ihnen enthalten.

Der hauptsächlichste Gesichtspunkt, unter dem ich früher schrieb, und den ich auch als solchen ganz ausdrücklich hervorgehoben habe, war der, zu erwägen, ob etwa ein Bedürfnis vorläge, einen besonderen Studiengang für Elektrochemiker deshalb einzuführen, weil sie sich ja auch mit der Elektro**technik** notwendigerweise beschäftigen müssen. Diese Frage berührt Lorenz in seinen oben angeführten Darlegungen aber überhaupt nicht. Ich brauche daher auch hier die mannigfachen Gründe nicht zu wiederholen, aus denen ich jene Frage verneinte und auch glaubte, der von Lorenz angeführten Bemerkung der 1897er Enquete-Kommission nicht zustimmen zu sollen.

Die Lorenzschen Ausführungen geben mir also nach keiner Richtung hin Veranlassung, meine Ansichten zu ändern. Ich halte vielmehr meine durch eigene Ueberlegung, wie durch mannigfache billigende Aeusserungen aus der Technik und der Wissenschaft immer neu gestützte Ueberzeugung aufrecht, dass für die reichsdeutschen technischen Hochschulen heute **keine** Veranlassung vorliegt, ein besonderes Diplomexamen für Elektrochemiker für wünschenswert zu halten.

Anhang.

Obige Zeilen wollte ich nicht veröffentlichen, ohne dem Wunsche Ausdruck gegeben zu haben, dass diese oder jene Bemerkung der Lorenzschen Schrift in ihrem Wortlaut etwas sorgfältiger den thatsächlichen Verhältnissen angepasst worden wäre, als es der Fall ist. Dieser Wunsch liegt um so näher, als Lorenz mit dem Vorwort sich auch an Laienkreise wendet.

Es soll nur ein Punkt herausgegriffen werden. Lorenz erörtert das an den Universitäten und auch an den technischen Hochschulen des Reiches eingeführte Verbandsexamen und seine Mängel und sagt alsdann in seinem Vortrage: „An einzelnen Polytechniken ist das ja vielfach anders." In Anmerkung 5 bemerkt er hierzu: „Das eidgenössische Polytechnikum in Zürich besitzt seit altersher eine „Uebergangs-Diplomprüfung", welche nach Schluss des zweiten Jahreskurses, also nach dem vierten Semester, abgehalten wird. Sie ist in ihrem mündlichen Teile dem Verbandsexamen weit überlegen, weil sie alle für den Chemiker und Elektrochemiker zunächst wichtigen Fächer enthält, nämlich: 1. Anorganische Chemie, 2. Analytische Chemie, 3. Physik, 4. Mineralogie, 5. Anorganisch-technische Chemie, 6. Maschinenlehre, 7. Mathematik."

als wünschenswert bezeichnete Zeit von wöchentlich 20 Stunden in einem Semester auf etwa die Hälfte herabgesetzt werden kann.

So liegen aber die Dinge keineswegs nur „an einzelnen Polytechniken". An allen neun reichsdeutschen technischen Hochschulen besteht seit langem die Einrichtung der Diplomvor- und Diplomhauptprüfung für Chemiker. Bei den mündlichen Diplomvorprüfungen wird

in anorganischer Chemie an acht,
„ analytischer Chemie an zwei,
„ Physik an neun,
„ Mineralogie an neun,
„ Maschinenlehre an sieben,
ausserdem an zwei in Mechanik,
„ Mathematik an zwei technischen Hochschulen geprüft.

Die anorganisch-technische Chemie ist stets, die analytische Chemie da, wo sie nicht schon in der anorganischen Chemie einbegriffen ist, ebenfalls Gegenstand der Diplom-Hauptprüfung. Die höhere Mathematik wird meist nur in den Studienplänen verlangt, da man gewöhnlich eine Prüfung darin nicht für notwendig hält.

Derartige Diplom-Vorprüfungen haben im Studienjahr 1899/1900 an den reichsdeutschen technischen Hochschulen 120 junge Chemiker bestanden. Das Verbandsexamen ist an den technischen Hochschulen sehr viel seltener abgelegt worden; in Dresden war z. B. das Verhältnis so, dass 19 Studierende die Diplom-Vorprüfung und nur einer das Verbandsexamen ablegte[1]).

1) Genauere Erhebungen über die gleichen Verhältnisse an anderen Hochschulen konnte ich nicht anstellen, da der Bericht des Verbandes der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen die Diplom-Vorprüfungen als Ersatz von Verbandsprüfungen ohne Unterschied neben diesen aufführt. Zieht man von allen

Angesichts dieser aus den Programmen der Hochschulen leicht ersichtlichen Thatsachen hätte ich gewünscht, dass die Lorenzsche Darstellung nach ihrem Wortlaut weniger leicht zu schiefen, den wirklichen Verhältnissen ungenau entsprechenden Vorstellungen Veranlassung gegeben hätte.

Dresden, 20. Januar 1901.

(Eingegangen: 21. Januar.)

für technische Hochschulen angeführten Verbandsprüfungen die 120 Diplom-Vorprüfungen ab, so kommt man auf nur 23 Verbandsprüfungen.

ÜBER EINE LABORATORIUMS-KREISPUMPE.

Von Dr. *Eduard Jordis*.



Bei Untersuchungen über die Elektrolyse wässriger Lösungen kam ich in die Lage, Zersetzungsspannungen in einem strömenden Elektrolyten zu messen. Wie bekannt, sind dabei die Resultate von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig, so dass man diese konstant halten muss. Dies ist ziemlich schwierig. Meinen Absichten entsprechend bedurfte ich einer schnellen Bewegung der Flüssigkeit. Dieselbe mit zwei Flaschen, die auf verschiedenem Niveau stehen, zu erzeugen, war sehr lästig, da die abgelaufene Flüssigkeit immer nach wenigen Minuten zurückgegossen werden musste. Daher versuchte ich eine Pumpe zu konstruieren, welche mir die Strömung automatisch herstellen, bezw. die abgelaufene Flüssigkeit zurückschaffen sollte.

Dieser Apparat musste geeignet sein, eine grosse Menge Lösung zu bewältigen, oder, was dasselbe ist, eine begrenzte Menge in schneller Strömung durch meine elektrolytische Zelle zu führen. Er durfte ferner nur aus Glas und Gummi bestehen, um jede Verunreinigung des Elektrolyten auszuschliessen, und endlich sollte er keine verletzlichen Teile, wie Ventile oder dergl. enthalten. Diesen Bedingungen musste eine Art Centrifugalpumpe am ersten entsprechen.

Die gewählte Konstruktion besteht im Prinzip aus zwei Glaskammern, einer Saug- und einer Druckkammer, die nur durch die rotierende Centrifugalvorrichtung miteinander in Verbindung stehen. Diese Kammern werden gebildet aus Glasplatten, die unter Dichtung durch Gummiringe an Glasringe passender Grösse angepresst sind. In den Platten sind die nötigen Oeffnungen für die Achse und die Centrifuge vorgesehen, während in die Glasringe Oeffnungen für die Zu- und Ableitungen der Flüssigkeit eingeschnitten sind. Die stählerne Axe ist in eine Glasröhre eingeschlossen und so gegen den Elektrolyten geschützt. Die Abdichtung erfolgt in einer Stopfbüchse mittels genau gelochter Gummischeiben, an denen die Glasröhre schleift.

Das erste Versuchsmodell des Apparates wurde im April 1899 nach meinen Angaben in Leipzig vom Mechaniker im physikalisch-chemischen Institut des Herrn Ostwald hergestellt. Ich habe den Apparat unter mehrfacher Aenderung anfangs im Leipziger Institut, dann vom Sommer 1899 an in meinem Laboratorium in München über ein Jahr lang in Gebrauch gehabt, wobei sich das Konstruktionsprinzip aufs beste bewährte. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen habe ich dann von der Firma Dr. Bender & Dr. Hobein in München ein neues verbessertes Modell anfertigen lassen, das sich durch vorzüglichen ruhigen Gang auszeichnet und keinerlei Störungen ausgesetzt ist. Die genannte Firma hat die Herstellung und den Vertrieb des Apparates übernommen.

Diese endgültige Konstruktion ist aus den folgenden Abbildungen zu erkennen.

In der schematischen Durchschnittszeichnung, Fig. 182, ist *S* die Saug-, *D* die Druckkammer, gebildet aus den Glasringen und den Glasplatten *m*. *C* ist die Centrifuge, die einerseits durch sechs bis acht Oeffnungen mit *S*, andererseits durch sechs kurze Glasrohre mit *D* in Verbindung steht. Die Abdichtung der Kammern gegeneinander wird durch eine zwischen die beiden dünnen mittleren Glasplatten m_2 gelegte Gummischeibe erreicht, welche eine Oeffnung erhält, kleiner als der Umfang des mittleren geraden Teiles von *C*. Auf der Axe *a* ist ein Glasrohr *g* aufgekittet und auf letzterem *C* mittels zweier Stücke Gummischlauchs befestigt.

Das Glasrohr g geht durch die Glasplatte m_3 und die breite Stopfbüchse B hindurch und reicht noch soweit darüber hinaus, dass etwa durchsickernde Flüssigkeit — nach wochenlangem Betriebe kommt dies zuweilen vor — auch ausserhalb B nicht mit der Axe in Berührung kommt. Die zwischen der Stopfbüchsenschraube b und der Glasplatte m_3 eingelegten und mässig zusammengepressten Gummischeibchen bewirken einen vollkommen dichten Abschluss. Die Reibung ist dabei gering, sobald man b nur so fest anzieht, dass die Flächen stets feucht bleiben, ohne dass aber Flüssigkeit aus der Stopfbüchse heraussickert.

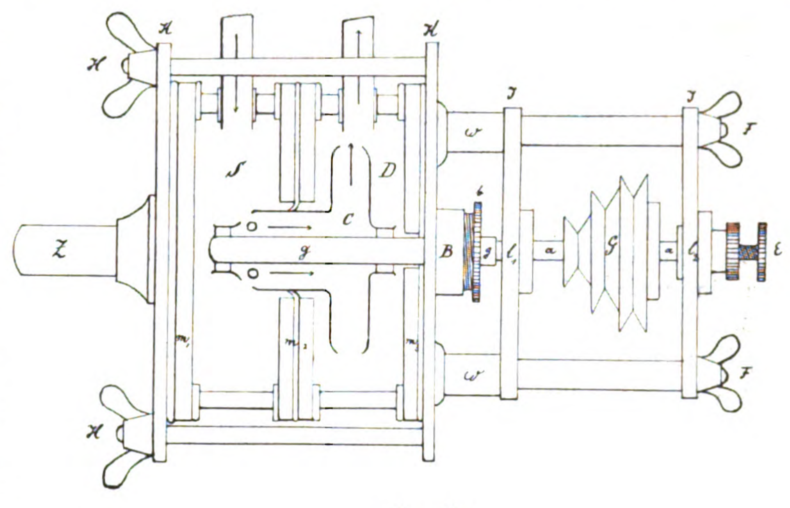


Fig. 182.

Die Axe läuft in den Lagern l_1 und l_2 und wird durch eine Schraube E bei l_2 und ein aufgeschraubtes Widerlager bei l_1 gehalten; an den Lagern sind Schmierbüchsen angebracht. Auch der Schnurlauf S ist an der Axe angeschraubt. Die Scheiben J, welche die Lager enthalten, sind mittels der Schrauben F abnehmbar, so dass nach Entfernung des Schnurlaufes und des Widerlagers die Stopfbüchse geöffnet und mit neuen Scheiben gefüllt werden kann. Es ist dies nur etwa alle zwei bis drei Monate bei täglichem Betriebe erforderlich. Die Deckscheiben K halten durch die Schrauben H die Glasteile zusammen. Die Gummischeiben zwischen diesen habe ich noch nicht zu erneuern brauchen; man muss dazu nur besten, weichen, roten Paragummi nehmen und den Apparat stets mit Flüssigkeit, also ausser Betrieb mit destilliertem Wasser, gefüllt halten, damit der Gummi nicht hart wird.

Der Apparat, dessen Ausführung aus der perspektivischen Ansicht Fig. 183 zu entnehmen ist, wird entweder am Zapfen Z und den Säulen W an versteiften Stativen, oder, wie in Fig. 183, an einer kräftigen Holzsäule mit einer einfachen, dafür angefertigten Klammer befestigt. Er kann auch in einen Holzklotz oder ein niederes eisernes Gestell gespannt werden, an welchem zwei ringförmige Metallbänder um die Scheiben K greifen und zugeschraubt werden.

Da die Centrifuge bis zu 5000 Touren macht, ist ausser der vorgesehenen sorgfältigen Ausführung eine sehr stabile Befestigung notwendig, die am besten durch Anschrauben am Tische erlangt wird. Die Aufstellung kann, wie man sieht, beliebig je nach der sonstigen Apparatur

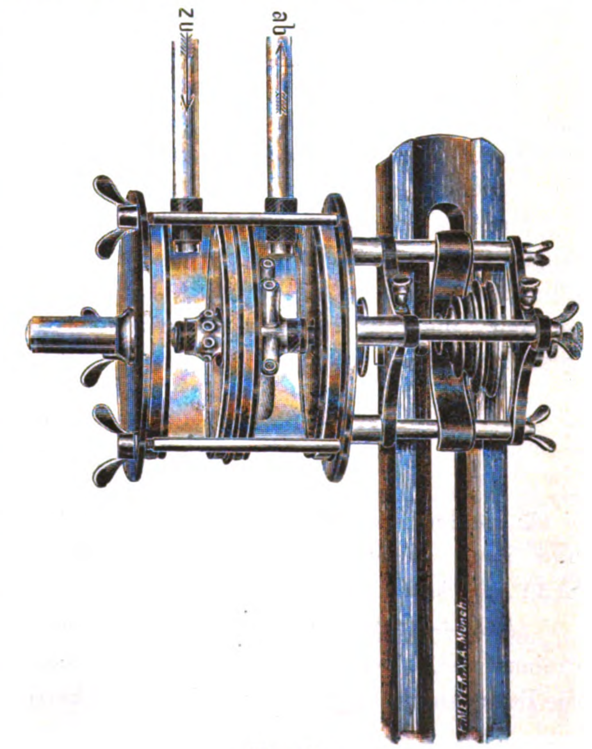


Fig. 183.

erfolgen. Bei ca. 3000 Touren erreicht man eine Steighöhe von 1,60 m, bei ca. 4000 von 2,00 m Wassersäule. Die beiden Zuflussröhren haben 8 mm Lumen. Der Apparat fasst

ca. 600 ccm, so dass man mit wenig Flüssigkeit arbeiten kann.

Als Betriebskraft dient am besten ein Elektromotor, der event. direkt auf die Axe *a* montiert werden kann. Ich habe einen Henricischen Heissluftmotor IV zu $^1/_{20}$ PS verwendet, mit dem ich ohne Vorgelege ca. 3000 Touren erzielte. Zur Kraftübertragung verwendet man dünne Riemen von ▽-Querschnitt, die mit ∽-förmigen Stahldrähten verbunden sind.

Bei dem Gebrauch des Apparates zeigte sich, dass in meiner Zelle von einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit an die Messungen von letzterer, also auch vom Gange des Motors, dem Gasdruck und dergl. unabhängig waren. Dies ist natürlich sehr wertvoll.

Der Apparat gestattet noch vielfache andere Anwendungen; besonders ist er dort benutzbar, wo man bei konstanter Temperatur arbeiten will, aber keinen Thermostaten anwenden kann. Man bildet dazu die Zu- und Abflussröhre als Spirale aus, die man in den Thermostaten giebt. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit vermag man dann in irgend einem Apparat eine Flüssigkeit auf konstanter Temperatur zu erhalten. Dasselbe gilt für Fälle, wo ein Rührer unbequem ist; man bewirkt dann durch die Kreispumpe die Durchmischung u. s. w.

Auch die Entfernung der Pumpe von sonstigen Apparaten, z. B. solchen, die Erschütterungen oder Erwärmung nicht vertragen, kann beliebig gewählt, dieselbe z. B. im Nebenzimmer aufgestellt werden.

Die Form der Glasteile erinnert an den Elektrolyseur des Herrn Wehrlin. Man kann den Apparat daher auch direkt zur Elektrolyse verwenden, wenn man vor die Endplatten m_1 m_3 Metallplatten anbringt. Deren Fläche kann dabei durch vorgelegte dünne Glasscheiben mit passendem Ausschnitt, hinter welche unter Zwischenlage von Gummi die Metallplatte kommt, beliebig bestimmt werden. In dieser Form hat man keine getrennten Elektrodenräume. Entfernt man aber K_1 und m_1, giebt an Stelle von m_1 ein Diaphragma und setzt an dieses einen zweiten gleichen Apparat ohne K_1 und m_1 an, so hat man einen Elektrolyseur mit getrennten Räumen und zugleich den Vorteil, dass nicht nur der Elektrolyt in beiden Kammern gesondert cirkuliert, sondern auch alle Konzentrationsänderungen infolge der heftigen Rotation in den Kammern ausgeschlossen sind. Natürlich müssen dabei die Verschraubungen in leicht ersichtlicher Weise geändert werden.

Es sind noch viele andere Anpassungen für besondere Fälle denkbar, die aber nach den gemachten Ausführungen ohne weiteres erkennbar sind. In solchen Fällen, wo Metalle anwendbar sind, lässt sich der Apparat natürlich viel einfacher und kompendiöser gestalten. Bei der Notwendigkeit, nur Glas zu benutzen, ist aber die vorliegende leicht zerlegbare und rasch wieder montierbare Form sehr zweckmässig.

(Eingegangen: 29. Januar.)

BERICHTIGUNG.

Von *F. Haber*.

In meinem Aufsatz: „Ueber die Autoxydation und ihren Zusammenhang u. s. w.“ (Heft 31, Seite 441) kommt die Formel

$$H_2O_2 + 2OH' + 2F(+) \rightleftarrows 2H_2O + O_2$$

dreimal vor, sie ist aber nur Seite 445, wo sie die Bezeichnung (Vorgang an K'') trägt, korrekt wiedergegeben. An den beiden anderen Stellen haftet ihr ein Schreibfehler an. Das eine Mal — Seite 443, c) — steht H_2O statt $2H_2O$, das andere Mal — Seite 447, *a*) — steht $2H^{\cdot}$ statt $2OH'$.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Vorlesungsversuche für die elektrolytische Dissociationstheorie und die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit. A. A. Noyes und A. A. Blanchard. Journ. of am. chem. Soc. **22**, 726—752 (1900).

Experiment I. Dies Experiment betrifft die bekannten Farbenreaktionen der Kobalt- und Kupfersalze beim Verdünnen. Verfasser geben

genaue quantitative Vorschriften. Referent hat diese Erscheinungen in seiner Vorlesung über Elektrochemie vorgeführt und kann versichern, dass sie auch ohne grosse Vorsichtsmaassregeln sehr gut und glatt gehen. Undissociiertes Kupferchlorid ist grün, eine konzentrierte Lösung desselben ebenfalls. Fügt man Wasser hinzu, so dissociiert das Salz, und die blaue Farbe der Kupfer-Ionen tritt auf. Fügt man Chlor-Ionen, z. B. in Form von Salzsäure hinzu, so wird die Dissociation zurückgedrängt, und die Lösung wird wieder grün. Bei Licht wählt man besser Kobaltchlorid. Die blaue Farbe des undissociierten Salzes ist von der rosa Farbe der Kobalt-Ionen bei Licht besser zu unterscheiden, als das Grün und Blau des Kupfers.

Experiment II. Die anorganischen Salze reagieren, zum Unterschied von vielen organischen Körpern, in Lösung sofort, da sie bereits in Ionen zerfallen sind, die sofort Verbindungen eingehen können, während die nicht dissociierten (viele organische) Substanzen sich vorher spalten müssen. Füllt man fünf Reagenzgläser, je eines mit nahe gesättigter Kaliumbromid- und Zinkbromidlösung in Alkohol, fünfprozentigen Lösungen von Isopropylbromid, Aethylbromid und Phenylbromid, und fügt alkoholische Silbernitratlösung hinzu, so erscheint in dem KBr und $ZnBr_2$ sofort ein flockiger Niederschlag, die Isopropylbromidlösung wird sofort trübe, doch vergeht einige Zeit bis die Fällung vollständig ist, die Aethylbromidlösung wird erst nach einigen Sekunden trübe, und die Trübung wächst langsam beim Stehen, während das gänzlich undissociierte Phenylbromid, auch nach längerem Stehen, nicht trübe wird.

Experiment III. Die Wanderung der Ionen lässt sich folgendermaassen zeigen. Man schneidet 10 g Agar-Agar (Ceylonmoos) in kleine Teile und kocht sie mit 500 ccm Wasser zu einer klaren Lösung. 35 ccm von der durch ein Tuch gequetschten Gallerte wird mit 8 ccm gesättigter Kupferchloridlösung, einigen Tropfen Essigsäure und 6 ccm gesättigter Kaliumbichromatlösung versetzt. Mit dieser Lösung wird ein 2 cm starkes **U**-Rohr von 16 cm Höhe bis 3 bis 4 cm über die Beugung gefüllt. Ist die Lösung erstarrt, so bezeichnet man den Stand der Oberfläche durch einen Strich auf dem Glase; darauf schüttet man einige Tropfen einer Mischung von 4 ccm gesättigter Kaliumchloridlösung in 15 ccm Agar, lässt erkalten, um die Oberfläche zu fixieren, und giesst dann von letzterer Lösung noch einige Centimeter hoch. Die beiden **U**-Rohrarme werden nun mit konzentrierter Kaliumchloridlösung gefüllt, Platinelektroden eingetaucht, und 110 Volt angelegt. Das **U**-Rohr wird in Eis gekühlt. Der Versuch muss unterbrochen werden, wenn die Gelatinelösung zu schmelzen droht. Die in der Biegung befindliche Kupferchromat-Agar-Lösung ist tief grün; nach einigen Minuten erscheint über der kathodenseitig gelegenen Marke eine von Kupfer-Ionen blau gefärbte, und anodenseitig eine von Chromat-Ionen gelb gefärbte Zone, während die Mitte grün bleibt. Praktisch nimmt man etwas mehr Kupfersulfat, als dem Chromat äquivalent ist, und stellt die Anordnung kurz vor der Vorführung her, um Diffusion zu vermeiden. Die Essigsäure ist dazu da, Bildung von basischen Chromaten zu verhindern.

Experiment IV. Das Verhältnis der wandernden Ionen lässt sich mit einer ähnlichen Anordnung zeigen. Der eine Arm des **U**-Rohres wird mit einer Gelatine etwa 5 ccm hoch gefüllt, die aus 16 ccm gesättigter Kaliumchloridlösung, einigen Tropfen Phenolphtaleïn, 50 ccm der Agar-Agar-Gelatine und wenig Kaliumhydrat bis zu tiefroter Farbe hergestellt ist. Der andere Arm enthält gleiche Gelatine, die mit doppelt so viel Salzsäure, als zur Entfärbung nötig ist, versetzt ist. Zwei mit einer Leitung von 110 Volt verbundene Elektroden werden in den Luftraum der Arme so eingehängt, dass der Strom auf der gefärbten Seite eintritt. Dieselbe Seite wird mit einer Mischung von 0,5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12), 6 ccm gesättigter Kupferchloridlösung und 20 ccm Wasser, die andere, die farblose Seite, mit einer Mischung von 2 ccm zehnprozentiger Kalilauge mit 20 ccm gesättigter Kaliumchloridlösung übergossen. Lässt man 15 Minuten lang einen Strom von etwa 0,5 Amp. hindurchgehen, so steigt eine von den Wasserstoff-Ionen hervorgerufene Entfärbung in die gefärbte Gelatinelösung etwa 5,5 cm tief hinab, auf welche eine blaue Zone von blauen Kupfer-Ionen zu einer Tiefe von 1 cm folgt. In dem anderen farblosen Arme steigt eine durch die Hydroxyl-Ionen rot gefärbte Zone während derselben Zeit 2½ ccm herab. (Schluss folgt.)

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Berlin. J. H. van't Hoff wurde zum Ehrenmitglied des R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti ernannt. — R. Pschorr habilitierte sich für Chemie.

Darmstadt. M. Rudolphi habilitierte sich für Physik und physikalische Chemie.

Dresden. E. Müller habilitierte sich für Elektrochemie, Lottermoser für Chemie.

Erlangen. F. Henrich habilitierte sich für Chemie.

Giessen. P. Drude (Physik) lehnte den Ruf nach Tübingen ab.

Göttingen. Für den Neubau eines physikalischen Institutes ist in der Nähe des chemischen und des elektrochemisch-physikalisch-chemischen Instituts ein Grundstück angekauft.

München. Der Technischen Hochschule zu München ist das Recht zuerkannt, nach einer von dem



Staatsministerium zu genehmigenden Promotionsordnung den Titel Dr. rer. techn. zu verleihen; die Promotion zum Dr. rer. techn. berechtigt für die Abteilungen der Bau-Ingenieure, der Architekten, der Maschinen-Ingenieure und Chemiker auch zum Führen des Titels „Doktor-Ingenieur", je nach Bedarf und Geschmack des Promovierenden. Wenn nun schon einmal Bayern seinen Privat- und Partikular-Doktortitel haben muss, so hätte es wenigstens konsequent sein können und entweder den im übrigen Deutschland eingeführten Titel ganz verwerfen, oder seinen Dr. rer. techn. gestatten müssen, auch unter den übrigen gebräuchlichen Doktortiteln zu wählen.

Tübingen. O. Dimroth habilitierte sich für Chemie.

Brünn. R. Felgel, Professor der Physik, starb im Alter von 64 Jahren.

GESCHÄFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Gans & Goldschmidt, Berlin N. 24: Elektrische Messinstrumente für Laboratorien. Die Liste enthält eine ganze Reihe von Instrumenten, die dem wissenschaftlichen Bedarf elektrochemischer Laboratorien dienen; namentlich sei auf die Galvanometer und Widerstandsbrücken hingewiesen.

NEUE BÜCHER.

Hauptmomente der Acetylen- und Carbid-Industrie. Vortrag des dipl. Ingenieurs Ettore Fenderl. Wien, 1900, Kommissionsverlag: Spielhagen & Schurich. Preis 1,60 Mk.

Der Vortrag handelt über die Geschichte und Verwendbarkeit des Acetylens und gipfelt in einer Beschreibung eines dem Verf. patentierten Systems und einer von ihm installierten grösseren Anlage. H. D.

Encyklopädie der Elektrochemie, Band 11. **Die magnetische Untersuchung des Eisens und verwandter Metalle.** Ein Leitfaden für Hütteningenieure. Von Dr. Erich Schmidt. Mit 42 in den Text gedruckten Abbildungen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1900. Preis 4 Mk.

Der Inhalt dieser Arbeit ist den Lesern dieser Zeitschrift schon aus den gleichlautenden Abhandlungen des auf diesem Gebiete ganz besonders erfahrenen Herrn Verfassers wohlbekannt. Gleichwohl verfehlen wir nicht, auf die Herausgabe der gesammelten Abhandlungen ganz besonders hinzuweisen, da sie den besonders in der Eisenindustrie thätigen Chemikern und Ingenieuren sehr beachtenswerte Ratschläge über die Ausführung und die Ergebnisse der magnetischen Untersuchung des Eisens und verwandter Metalle bieten. B.

Das Acetylen. Wesen und Bedeutung desselben als Beleuchtungsmittel. Von Prof. Dr. J. H. Vogel-Berlin. Halle a. S., Verlag von Karl Marhold, 1900. 30 Seiten.

Die kleine Schrift ist für Nichtchemiker bestimmt und soll als Führer und Ratgeber für die Konsumenten des Acetylens dienen. Es beschreibt die Gewinnung, Eigenschaften und Kosten des Acetylens, seine Verwendung und die Vorsichtsmaassregeln die dem Acetylen gegenüber innezuhalten sind. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung 1901 soll vom 17. bis 20. April in Freiburg i. B. stattfinden. Anträge sind satzungsgemäss spätestens acht Wochen vorher, also bis zum 20. Februar, schriftlich beim Vorstande einzureichen.

Die Anmeldung von Vorträgen wird möglichst zeitig erbeten.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 791. Oberschlesische Eisenindustrie, A.-G., Abteilung Drahtwaren (Generaldirektor Rud. Hegenscheidt) in Gleiwitz.

Adressenänderungen.

Nr. 420. Weyer, jetzt: Dellbrück, Bezirk Köln.
„ 553. Peters, jetzt: Dresden-Striessen, Voglerstrasse 37, p

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 34. 21. Februar 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE BEHANDLUNG VON CUPRONELEMENTEN.

Von Dr. *Eduard Jordis*.



ur Vornahme elektrolytischer Versuche richtete ich mir vor fünf Jahren in meiner Wohnung ein Laboratorium ein. Beim Mangel einer Lichtleitung war ich auf die Verwendung von Elementen angewiesen, musste aber natürlich alle die von vornherein vermeiden, die Säuredämpfe entwickeln konnten. Daher wählte ich eine Batterie von zehn Cupronelementen Type III der Firma Umbreit & Matthes in Leipzig als Hauptstromquelle, neben der ich zu Messzwecken u. s. w. noch je zwei Elemente der Typen I, II und III verwendete. Da wohl noch mancher nur durch den Mangel einer elektrischen Anlage abgehalten wird, elektrochemische Versuche anzustellen, will ich meine Erfahrungen mit dieser Batterie und einige daraus hervorgegangene Verbesserungen an den Elementen mitteilen. Besonders an Schulen würde eine ähnliche Anlage manche Versuche ermöglichen, die jetzt unterbleiben.

Die Batterie war zu je fünf Stück in zwei aufeinandergestellte, vorne und oben zu öffnende Kästen verteilt, welche die Firma mir nach meinen Angaben dazu anfertigte. An jedem derselben waren vorne auf einer Schieferplatte zehn Kontakte mit je zwei Klemmen in zwei Reihen angebracht. Mit diesen wurden die Pole der Elemente dauernd so verbunden, dass die fünf oberen Kontakte alle positiv waren. Mittels kurzer Drahtstücke konnten nun alle denkbaren Schaltungen einfach und schnell gemacht werden. Bei Hintereinanderschaltung gab jeder Kasten $5 \times 0{,}82$ Volt $= 4{,}10$ Volt, so dass alle Elektrolysen von Metall-Lösungen gemacht werden konnten. Dabei waren beide Kästen zur bessern Ausnutzung und grösseren Schonung der Elemente parallel geschaltet. Werden alle zehn Elemente hintereinandergeschaltet, so können mit 8,20 Volt Spannung auch viele Synthesen und Elektrolysen organischer Körper gemacht werden. Für gelegentliche Benutzung sind also fünf Elemente von Type IV ganz ausreichend.

Die Batterie von zehn Elementen hat bei intermittierender Benutzung praktisch mindestens 2000 Ampèrestunden Kapazität, bei dauernder Benutzung noch etwas mehr.

Die Vorteile der Cupronelemente liegen in ihrer ausserordentlichen Konstanz und grossen Kapazität, welche bei täglicher regelmässiger Benutzung zu Metallsalz-Elektrolysen nur alle halbe Jahr etwa eine Regeneration und Reinigung meiner Batterie nötig machte.

Die Nachteile liegen in einer mässigen Lokalaktion am Zink und in der geringen elektromotorischen Kraft von nur 0,8 bis 0,82 Volt, welche eine grössere Zahl Elemente erfordert und daher die Anlage verteuert. Der Betrieb ist nicht wesentlich teurer, als bei anderen Elementen, aber viel bequemer.

Die Elemente bestehen bekanntlich aus Cupron-, d. h. Kupferoxydul-Platten, die in Natron-, oder besser Kali-Lauge ohne Diaphragma Zinkplatten gegenüber hängen. Das Zink löst sich zu Natriumzinkat $Zn(ONa)_2$, wozu das Kupferoxydul den depolarisierenden Sauerstoff liefert und zu Kupfer reduziert wird nach der Gleichung: $Zn + 2\,NaOH + Cu_2O = Zn(ONa)_2 + H_2O + 2\,Cu$. Die rote Farbe zeigt die Erschöpfung der Cupronplatte an, die dabei weich und empfindlich gegen mechanische Einwirkungen wird. Die Lösung reichert sich allmählich an Zinkat an, das schliesslich am Glase und den Platten auskrystallisiert und sehr schwer zu entfernen ist. Man nimmt daher zweckmässig nicht so konzentrierte Lösungen, wie die Firma vorschreibt, sondern nur 80 % der vorgeschriebenen Aetzalkali-Menge. Dann muss man die Elemente zwar etwas früher regenerieren, hat aber bequemere und schnellere Arbeit. Trotz des Preises ist die Marke: Natr. hydric. depur. techn. gegenüber geringeren zu empfehlen, da Natriumcarbonat wirkungslos ist, eine daran reiche Lauge daher zu vorzeitiger Neufüllung nötigt.

Die Montage der Elemente ist für die Reinigung und Regeneration recht unpraktisch und sichert

auch keinen für wissenschaftliche Zwecke genügenden Kontakt. Die Platten *p* sind nämlich an Kupferdrähten *d* (Fig. 184) befestigt, die oben Gewinde haben. Auf diese werden Muttern *m* gegeben, darüber liegt die Ebonitplatte *e*, zugleich Deckel des Glasgefässes, und nun werden, nachdem dünne Streifen von vernickeltem Kupferblech *k* über je drei Zink- und zwei Cupronableitungen geschoben wurden, um diese Platten unter sich parallel zu schalten, Gegenmuttern *n* aufgeschraubt, die das Ganze zusammenhalten. Der Kontakt findet also nur zwischen Mutter und Gewinde, bezw. zwischen Blechstreifen und Unterfläche der Mutter statt. Bei der Nachgiebigkeit des Ebonits genügt das nicht; es findet bald Oxydation statt, oder, wenn Steinöl auf die Lauge geschüttet wird, das sich an den Drähten hinaufzieht, eine Verschlechterung des Kontaktes. Ich habe mehrmals Stromunterbrechungen gehabt.

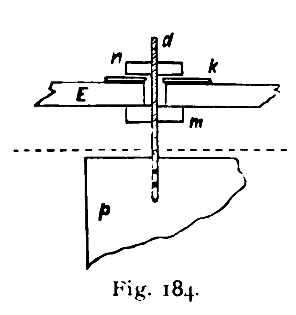
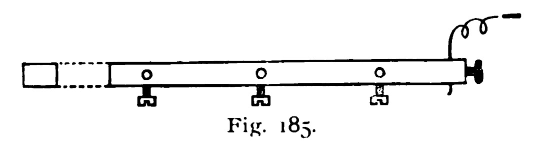
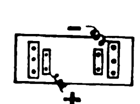


Fig. 184.


Fig. 185.

Daher habe ich die Einrichtung folgendermaassen geändert und dann keinerlei Störungen mehr erlitten. Ich liess mir □-Messingstangen von ca. 6 qmm Querschnitt in passender Länge schneiden, zwei, bezw. drei Löcher durchbohren und mit Schrauben versehen und an je die Hälfte der Stangen Klemmschrauben für die Poldrähte anbringen (Fig. 185); je vier solcher Schienen, zwei mit zwei, zwei mit drei Bohrungen, je eine mit Klemmschrauben, bilden eine Garnitur für Type III (Fig. 186).


Fig. 186.

Die Drähte der Platten werden nun einfach durch die Bohrungen der Schienen durchgesteckt, blank geschabt und die Schrauben mit einem Schraubenzieher angezogen. Beim Demontieren brauchen nur diese Schrauben gelockert zu werden. Es kann nun nicht mehr vorkommen, dass die Muttern so eingerostet sind, dass die Drähte sich beim Demontieren abdrehen, oder die Cupronplatten durch die Torsion der Drähte seitlich zersprengt werden. Nach dem Regenerieren der Cupronplatten, bei dem sich die Gewinde natürlich auch oxydieren, braucht man sie nicht mehr rein zu beizen, sondern nur blank zu kratzen, und hat sicheren, guten Kontakt. Auch die Zeitersparnis ist bedeutend. Früher brauchte ich zwei Tage, bis die Batterie neu hergerichtet war — an zehn Elementen sind 100 Verschraubungen —, später nur einen halben Tag.

Die Regenerierung soll so erfolgen, dass man die Platten reinigt und auslaugt und die Cupronplatten 24 Stunden an einem warmen Orte stehen lässt. Die Entfernung der Zinkatkrystalle ist dabei sehr mühevoll.

Sehr schnell kommt man zum Ziel, wenn man etwas anders verfährt. Man giebt die Zink- und Cupron-Platten bei der Demontage gesondert zum Auslaugen in womöglich fliessendes, sonst oft gewechseltes Wasser und bürstet den leicht entfernbaren Schlamm ab; bei den weichen Cupronplatten ist dabei Vorsicht nötig. Noch nass kommen die Platten auf einen heissen Ofen, auf ein Gasrechaud unter Zwischenlage von Asbest, in einen Bratofen oder in einen Trockenschrank und werden bis ca. 150° erhitzt. Hierbei zerfallen die Zinkatkrystalle zu einem leichten Pulver — Zinkoxyd und Natriumcarbonat —, das sich mit einer weichen Bürste und Wasser aufs leichteste entfernen lässt. Zugleich haben sich die Cupronplatten auch regeneriert, wobei sie hart und klingend werden. Aus den Gläsern entfernt man die Krystalle mit starker Salz- oder Schwefelsäure. Erhitzt man die Cupronplatten längere Zeit zu hoch, so bildet sich Kupferoxyd CuO, statt -oxydul Cu_2O. Dies hat nicht viel zu sagen, wenn man die Elemente sofort benutzt. Im anderen Falle scheidet sich, weil das Oxyd in der Lauge löslicher ist, als das Oxydul, mehr Kupfer auf dem Zink aus, als gewöhnlich.

Da das Cupron in Lauge nicht ganz unlöslich ist, so bildet sich in der Ruhe allmählich eine Kupferschicht auf dem Zink aus, welche Lokalaktion hervorruft und das Element nach und nach entlädt. Man hört daher in den Kästen auch stets das Geräusch aufsteigender Gasblasen, da sich dabei Wasserstoff am Zink



bildet. Sollen daher die Elemente lange Zeit nicht benutzt werden, so nimmt man die Platten besser heraus und schliesst die Gefässe durch aufgelegte gefettete Glasblasen gegen die Luftkohlensäure ab. Die ausgelaugten Platten stellt man auf diese Platten, wo sich das Cupron von selbst wieder bildet. Man darf in diesem Falle natürlich kein Steinöl auf der Lauge haben.

Benutzt man die Elemente täglich, so wird die Schicht von Kupfer, die sich auch in der Nacht in geringem Maasse auf dem Zink bildet, bei der weiteren Auflösung desselben abgestossen. Nach einer längeren Ruhepause geschieht dies oft in so grossen und festen Schichten, dass innerer Kurzschluss entstehen kann.

Die Zinkplatten sind an Kupferdrähte genietet und gelötet, die senkrecht zur schmalen Kante etwa 5 cm in die Plattenfläche hineinreichen (Fig. 184). Dies ist nicht gut, denn es bedingt eine so lebhafte Lokalaktion, dass manchmal Platten von den Drähten abfallen, weil das Zink ringsherum ausgefressen ist, während die Platte sonst noch nicht verbraucht ist. Die Drähte müssen durch die Platte nahe der Kante durchgeschoben und parallel zu dieser verlötet werden (Fig. 187). Die Lötstellen senkt man gar nicht in die Lauge (Fig. 186), wobei die Platten viel länger halten.

Die Firma empfiehlt, Na_2S oder $Na_2S_2O_3$ in bestimmten Mengen zur Lauge zu setzen, um das Kupfer als Sulfid zu fällen, ehe es zum Zink gelangt; ein dauernder Erfolg wird damit nicht erzielt, wenn auch anfangs die Platten reiner bleiben.

In den Fällen also, wo man keine Akkumulatoren verwenden kann, hat man in dem Cupronelement einen sehr guten, wenn auch nicht billigen Ersatz. Es ist, wie schon erwähnt, sehr konstant und von grosser Kapazität. Nimmt man nicht zu konzentrierte reine Laugen, ändert die Montage, wie angegeben, — die Firma liefert sie auf meine Anregung hin auf Wunsch — und achtet auf die angegebenen Besonderheiten des Elementes, so wird man damit gut und sehr angenehm arbeiten können. Auch die Lebensdauer ist eine lange. Meine Batterie war vier Jahre dauernd im Betrieb und zeigt nur eine geringe Abnahme der Cupronplatten, eben infolge der geringen Löslichkeit, aber sonst keinen Schaden. Sie würde noch viele Jahre Dienste thun können.

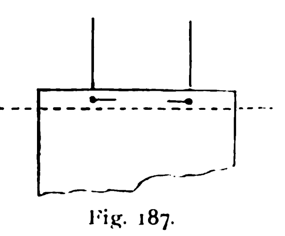


Fig. 187.

(Eingegangen: 29. Januar.)

REPERTORIUM.

DAS DISSOCIATIONSGESETZ DER STARKEN ELEKTROLYTE

nach den Arbeiten von *Jahn*, Ostwalds Zeitschrift, **27**, 354 (1898); **33**, 545 (1900); **35**, 1 (1900) und *Arrhenius*, ibid. **36**, 28 (1901).

Von *O. Sackur*.

In der stattlichen Reihe der experimentellen Bestätigungen der elektrolytischen Dissociationstheorie wurde es als eine der störendsten Lücken angesehen, dass es nicht gelungen war, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, einen Spezialfall des thermodynamisch begründeten Massenwirkungsgesetzes, zu bestätigen. Diese Lücke suchte Jahn für verdünnte Lösungen auszufüllen. Sein Gedankengang ist folgender.

Ist c' die Ionenkonzentration eines binären Elektrolyten, u, v die Beweglichkeiten, λ das Leitvermögen, m die Ueberführungszahl für das Kation, ε die elektrostatische Ladung einer Valenzstelle, so ist nach Kohlrausch

$$\lambda = \varepsilon c'(u + v),$$

und nach Hittorf

$$m = \frac{u}{u + v},$$

mithin

$$m\lambda = \varepsilon c' u.$$

Für eine Lösung mit anderer Konzentration ist entsprechend

$$m_{,,}\lambda_{,,} = \varepsilon c'_{,,} u_{,,}.$$

Nun ist in verdünnten Lösungen, wie die Erfahrung bestätigt hat, die Ueberführungszahl von der Konzentration unabhängig, $m = m_{,,}$, mithin

$$(1) \quad \frac{\lambda}{\lambda_{,,}} = \frac{c'u}{c'_{,,}u_{,,}}.$$

Sind die chemischen Gesamtkonzentrationen der beiden Lösungen c und c_n, $\mu = \frac{\lambda}{c}$ das sogen. molekulare Leitvermögen, so ist

$$\frac{\mu}{\mu_n} = \frac{\frac{c'}{c} \cdot u}{\frac{c'_n}{c_n} \cdot u_n}.$$

Ist die Lösung n unendlich verdünnt, so ist nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation $c'_n = c_n$, und

$$\frac{\mu}{\mu_\infty} = \frac{c'}{c} \cdot \frac{u}{u_\infty} = \alpha \cdot \frac{u}{u_\infty},$$

worin α den Dissociationsgrad bezeichnet. Man hatte bisher angenommen, dass die Beweglichkeit u von der Konzentration unabhängig, und dass mithin $u = u_\infty$ sei. Dann ergiebt sich $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$. Setzt man diesen, aus den Leitfähigkeiten berechneten Wert des Dissociationsgrades in das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ein, so ist der Ausdruck $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ nicht konstant.

Eine Möglichkeit, die Annahme von der Unabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten von der Konzentration experimentell zu prüfen, bietet uns die Nernstsche Formel für Konzentrationsketten mit in Bezug auf das Anion reversiblen Elektroden

$$V = \frac{2mRT}{\varepsilon} \ln \frac{c'}{c'_n}.$$

Setzt man den aus dieser Gleichung berechneten Wert für $\frac{c'}{c'_n}$ in die Gleichung (1) ein, so erhält man

$$\frac{u}{u_n} = \frac{\lambda}{\lambda_n} \frac{c'_n}{c'}.$$

Sind die Ionenbeweglichkeiten unabhängig von der Konzentration, so muss der rechtsstehende Ausdruck $= 1$ sein. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage benutzte Jahn Konzentrationsketten von der Form

$Ag \mid AgCl \mid KCl$ verd. KCl konz. $\mid AgCl \mid Ag$.

Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode mit grosser Sorgfalt bis auf 0,01 Millivolt genau gemessen; als Nullinstrument diente ein D'Arsonval-Galvanometer von Siemens & Halske. Die Messungen wurden in der Weise vorgenommen, dass je eine $^1/_{30}$, $^1/_{60}$, $^1/_{90}$, $^1/_{120}$, $^1/_{150}$, $^1/_{180}$ der Reihe nach gegen eine $^1/_{600}$ normale Lösung geschaltet wurde. Werden diese sieben Lösungen durch die Indices 1 . . . . . 7 bezeichnet, so ergeben sich für die Verhältnisse der Beweglichkeiten

$$\frac{u_1}{u_7} = 1{,}111 \qquad \frac{u_4}{u_7} = 1{,}036$$
$$\frac{u_2}{u_7} = 1{,}080 \qquad \frac{u_5}{u_7} = 1{,}029$$
$$\frac{u_3}{u_7} = 1{,}058 \qquad \frac{u_6}{u_7} = 1{,}022.$$

Es zeigt sich also, dass die Beweglichkeit des Kalium-Ions keineswegs von der Konzentration unabhängig ist, sondern dass sie mit steigender Verdünnung kleiner wird. Ganz ähnliche Resultate ergaben die analogen Messungen für HCl und $NaCl$. Für HCl ist

$$\frac{u_1}{u_7} = 1{,}080 \qquad \frac{u_4}{u_7} = 1{,}027$$
$$\frac{u_2}{u_7} = 1{,}050 \qquad \frac{u_5}{u_7} = 1{,}022$$
$$\frac{u_3}{u_7} = 1{,}031 \qquad \frac{u_6}{u_7} = 1{,}016,$$

und für $NaCl$ (die $^1/_{180}$ normale Lösung wurde nicht untersucht)

$$\frac{u_1}{u_6} = 1{,}084 \qquad \frac{u_4}{u_5} = 1{,}026$$
$$\frac{u_2}{u_7} = 1{,}050 \qquad \frac{u_5}{u_6} = 1{,}020$$
$$\frac{u_3}{u_6} = 1{,}038.$$

In allen diesen untersuchten Fällen wächst die Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration. Daraus ergiebt sich, dass die frühere Bestimmung des Dissociationsgrades aus den Leitfähigkeiten falsch ist.

Nimmt man an, dass die Elektrolyte in der $^1/_{600}$ normalen Lösung vollständig dissociiert sind, was wohl von der Wahrheit nicht sehr weit entfernt ist, so kann man aus dem Verhältnis $\frac{c'_n}{c_7}$ die Ionenkonzentrationen der anderen sechs Lösungen berechnen. Setzt man die auf diese Weise erhaltenen Werte in die Ostwaldsche Gleichung ein, so ergiebt sich, dass der Ausdruck $k = \frac{c'^2}{c - c'}$ annähernd konstant ist. Bedeutet k_1 die auf diese Weise, k_2 die aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte, so ist für

c	KCl k_1	KCl k_2	HCl k_1	HCl k_2	NaCl k_1	NaCl k_2
$^1/_{30}$	0,144	0,296	0,253	0,562	0,161	0,261
$^1/_{60}$	0,111	0,204	0,209	0,363	0,140	0,183
$^1/_{90}$	0,104	0,164	0,212	0,223	0,127	0,147
$^1/_{120}$	0,118	0,140	0,190	0,232	0,130	0,127
$^1/_{150}$	0,117	0,125	0,186	0,203	0,132	0,114
$^1/_{180}$	0,123	0,113	0,205	0,180.		

Während die k_1 Werte bis auf die $^1/_{30}$ n. Lösung in allen drei Fällen annähernd konstant sind, zeigen die k_2-Werte einen deutlichen Gang, und zwar sind sie in den konzentrierten Lösungen bedeutend grösser. Das kommt daher, dass

$$\frac{\mu}{\mu_\infty} = \alpha \frac{u}{u_\infty} > \alpha$$

ist, da die Beweglichkeit mit wachsender Verdünnung kleiner wird. Es ist also als erwiesen zu betrachten, dass das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in verdünnten Lösungen wenigstens annähernde Gültigkeit besitzt.

In einer weiteren Arbeit versucht Jahn, einige ihm brieflich gemachte Einwendungen zu widerlegen, und giebt zu diesem Zwecke eine neue, rein thermodynamische Ableitung der Nernstschen Formel ohne Benutzung des osmotischen Druckes. Ferner gelingt es, eine noch bessere Konstanz des Ausdruckes $\frac{c'^2}{c - c'}$ zu erzielen, wenn man zur Berechnung der Ionenkonzentrationen aus dem Verhältnisse $\frac{c'}{c'_n}$ das Verdünnungsgesetz als richtig annimmt. Es ist nämlich

$$\frac{c'^2}{c - c'} = \frac{c'^2_n}{c_n - c'_n},$$

oder

$$c'_n = \frac{c_n \left(\frac{c'}{c'_n}\right)^2 - c}{\left(\frac{c'}{c'_n}\right)^2 - \frac{c'}{c'_n}}.$$

c und c_n sind durch chemische Analyse $\frac{c}{c'_n}$ aus den Potentialdifferenzen zu bestimmen, mithin ist auch c'_n, und demzufolge c' berechenbar. Dann ergiebt sich für k_1 aus den verdünntesten Lösungen

c	KCl	HCl	NaCl
$^1/_{90}$	0,0863	0,179	0,105
$^1/_{120}$	0,0807	0,154	0,102
$^1/_{150}$	0,0861	0,145	0,098
$^1/_{180}$	0,0850	0,149.	

Setzt man den auf diese Weise berechneten Ionenkonzentrationen in den Ausdruck $u = \frac{m\lambda}{\varepsilon c'}$ ein, so erhält man für die absoluten Beweglichkeiten folgende Werte:

c	K	H	Na
$^1/_{90}$	$70{,}02 \cdot 10^{-5}$	$337{,}3 \cdot 10^{-5}$	$45{,}74 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{120}$	68,83 „	333,3 „	45,10 „
$^1/_{150}$	68,15 „	331,1 „	44,80 „
$^1/_{180}$	67,67 „	329,6 „	--
$^1/_{600}$	66,35 „	325,2 „	44,05 „

Also auch für diese ausserordentlich verdünnten Lösungen sind die Ionenbeweglichkeiten keineswegs konstant. Das Leitvermögen bietet uns also kein exaktes Maass für den Dissociationsgrad; den einzigen Weg zur Bestimmung desselben müssen wir vorläufig in der Nernstschen Formel erblicken.

Gegen diese Schlüsse Jahns erhebt Arrhenius Einwendungen, die sich hauptsächlich gegen die theoretischen Grundlagen, nämlich die strenge Gültigkeit der Nernstschen Formel, richten. Sie beruhe auf der nicht streng richtigen Voraussetzung, dass die Ionen bei dem Transport der Elektrizität auch als Ionen bestehen bleiben. Zur Berechnung der richtigen Formel dient folgender Kreisprozess. Schickt man durch das System

$Ag \mid AgCl,\ KCl$ verd. $\mid KCl$ konz., $AgCl \mid Ag$,

von rechts nach links die Elektrizitätsmenge $\varepsilon = 96540$ Coul., so wird links ein Mol $AgCl$ zu Ag reduziert, und rechts ein Mol Ag zu $AgCl$ oxydiert, zweitens wächst die Konzentration der linken Lösung um m Mol KCl, wo m die Ueberführungszahl des Kations bezeichnet, und die Konzentration der rechten Lösung fällt um ebensoviel. Sind die Konzentrationen unendlich wenig voneinander verschieden, so wird dabei die elektrische Arbeit aufgewendet

$$dA = \varepsilon dV.$$

Transportiert man gegen den osmotischen Druck π von rechts nach links so viel Lösungsmittel, wie m Mol gelösten Stoffes bei der Konzentration c entsprachen, so ist der anfängliche Zustand wieder hergestellt. Zu diesem Transport ist die osmotische Arbeit

$$dA = \frac{m}{c} d\pi$$

notwendig.

Nach van't Hoff ist für Elektrolyte

$$\pi = iRTc,$$

wo i nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation $= 1 + \frac{c'}{c}$ ist. Mithin

$$d\pi = RT(idc + cdi).$$

Durch Gleichsetzung der beiden Arbeitsmengen erhält man

$$dV = \frac{RTm}{\varepsilon}\left(\frac{idc}{c} + di\right),$$

und nach Integration von c_0 bis c_1, da m von der Konzentration unabhängig ist

$$V_1 = \frac{mRT}{\varepsilon}\left(\int_{c_0}^{c_1}\frac{idc}{c} + i_1 - i_0\right).$$

Teilt man das Intervall von c_0 c_1 in mehrere kleine Intervalle, so kann man in ihnen i als konstant annehmen und den Mittelwert aus diesen Einzelwerten vor das Integral setzen. Man erhält daher

$$V_1 = \frac{mRT}{\varepsilon}\left(i\,ln\frac{c_1}{c_0} + i_1 - i_0\right),$$

während die Nernstsche Formel lautet

$$V_2 = \frac{2mRT}{\varepsilon}\,ln\frac{c'_1}{c'_0},$$

worin c'_0 und c'_1 die Konzentrationen der Ionen bezeichnen.

Für die von Jahn untersuchten Fälle differieren die nach beiden Formeln berechneten Werte, wenn man den Mittelwert von i und die Ionenkonzentrationen aus den Leitfähigkeiten berechnet, um 1 bis 2%, und zwar sind die nach der von Arrhenius aufgestellten Formel berechneten Werte immer kleiner. Planck und Jahn gelangen zwar auf anderem Wege zu derselben Formel wie Nernst, doch unterscheidet sich ihre Beweisführung nur formal von der Nernstschen, kann also zu keinem anderen Resultate führen.

Vergleicht man die Jahnschen Beobachtungen mit den aus den neuen Formeln berechneten Werten, so findet man allerdings, dass die ersteren stets kleiner sind als die letzteren. Doch betragen die Differenzen nur 1 bis 2%, und es ist bedenklich, aus diesen geringen Abweichungen eine Aenderung der Ionenbeweglichkeit bis zu 10% zu schliessen. Dazu kommt noch die Unsicherheit der Beobachtung infolge der Verunreinigungen auch des reinsten Wassers, und der Löslichkeit des Chlorsilbers. Gerade in der Berücksichtigung dieser Umstände beruht der Vorzug der Methode der Leitfähigkeitsbestimmung zur Berechnung des Dissociationsgrades vor der Jahnschen. Zum Schluss wendet sich Arrhenius gegen die einseitige Ueberschätzung der thermodynamischen rein formalen Rechnung unter Vernachlässigung der empirischen Thatsachen und Gesetze.

Arrhenius legt den Schwerpunkt seiner Einwendungen auf die Unrichtigkeit der Nernstschen Formel. Nun findet man aber, dass die von ihm selbst berechnete Formel in die Nernstsche übergeht, wenn man vor der Integration das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz einführt. Diese Einführung ist wohl berechtigt, da nach den thermodynamischen Grundgleichungen von Planck[1]) das Gültigkeitsbereich dieses Gesetzes dasselbe ist, wie das des van't Hoffschen von der Proportionalität von osmotischem Druck und Konzentration, dessen sich Arrhenius zur Aufstellung seiner Formel bedient. Setzt man also

$$i = 1 + \frac{c'}{c},$$

$$\pi = RT(c + c'),$$

$$d\pi = RT(dc + dc'),,$$

und nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze

$$\frac{c'^2}{c - c'} = k,$$

$$c = \frac{c'^2 + kc'}{k},$$

$$dc = \frac{2c' + k}{k}\cdot dc',$$

also $$d\pi = 2RT\frac{(c' + k)}{k}\,dc',$$

und $$dV = \frac{2mRT}{\varepsilon}\cdot\frac{dc'}{c'},$$

so erhält man nach der Integration von c_0 bis c_1

$$V = \frac{2mRT}{\varepsilon}\,ln\frac{c'_1}{c'_0}.$$

Man gelangt also mit Hilfe des von Arrhenius angegebenen Kreisprozesses zur Nernstschen Formel. Dass die nach beiden Formeln berechneten Werte nicht gleich sind, beruht darauf, dass die Benutzung des Mittelwertes von i zur Integration nur zu einem annähernd richtigen Resultate führen kann.

1) Planck, „Vorlesungen über Thermodynamik", S. 210 ff.

Man kann nun einwenden, dass man einen Zirkelschluss begeht, wenn man mit Hilfe der Nernstschen Formel die Richtigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes beweisen will, da ja diese nur unter Voraussetzung dieses Gesetzes Gültigkeit besitzt. Das ist richtig. Das wesentlichste Ergebnis der Jahnschen Untersuchung aber besteht in dem Nachweis, dass eine Veränderlichkeit der Ionenbeweglichkeit mit der Konzentration das scheinbare Abweichen der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetze verursachen kann und so verständlich macht.

Man steht also vor der Frage, ob man mit Arrhenius die Ionenbeweglichkeiten als unabhängig von der Verdünnung ansehen und dann das thermodynamisch wohl begründete Massenwirkungsgesetz leugnen, oder ob man mit Jahn unter Voraussetzung dieses Gesetzes die Beweglichkeiten von der Konzentration abhängen lassen will. Da gegen diese letztere Annahme kein zwingender Grund vorliegt, dagegen die Unrichtigkeit des Massenwirkungsgesetzes mit dem ganzen theoretischen Aufbau der physikalischen Chemie in entschiedenstem Widerspruche steht, muss man sich wohl für die letztere Annahme entscheiden.

Die nach Jahn anzunehmende Erhöhung der Ionenbeweglichkeit von z. B. 6% für eine ca. $^1/_{100}$ normale KCl-Lösung gegen eine $^1/_{600}$ normale könnte die Vermutung rechtfertigen, dass diese $^1/_{100}$ n. KCl-Lösung eine Flüssigkeit darstellt, in der alle Ionen um den genannten Betrag von ca. 6% beweglicher sind, als in reinem Wasser. Dann müsste z. B. die Leitfähigkeit einer verdünnten Weinsäure, die für sich dem Verdünnungsgesetz gehorcht, durch Zusatz von $^1/_{100}$ n. KCl infolge vergrösserter Ionenbeweglichkeit erhöht werden. Ein Versuch ergab, dass dies nicht der Fall ist.

Es fand sich bei 18°:

für $^1/_{100}$ n. KCl . $k = 0,00121$ }
für $^1/_{20}$ n. Weinsäure $k = 0,00230$ } $\Sigma = 0,00351$,
für $^1/_{20}$ n. Weinsäure + $^1/_{100}$ n. KCl $k = 0,00353$.

Bei 25°:

für $^1/_{100}$ n. KCl . $k = 0,00139$ }
für $^1/_{20}$ n. Weinsäure $k = 0,00260$ } $\Sigma = 0,00399$,
für $^1/_{100}$ n. KCl + $^1/_{20}$ n. Weinsäure $k = 0,00397$.

Die Leitfähigkeiten der Gemische unterscheiden sich von den berechneten nicht mehr, als durch die Versuchsfehler erklärt wird, keinesfalls in einem Betrage, der obiger Annahme entspräche.

Die von Jahn angenommene Erhöhung der Ionenbeweglichkeit wäre somit eine rein spezifische Wirkung des starken Elektrolyten ausschliesslich auf seine eigenen Ionen, und nicht die Wirkung einer rein physikalischen Aenderung des Lösungsmittels, ein Ergebnis, das allerdings vom Jahnschen Standpunkte aus als auffällig bezeichnet werden muss.

Breslau, physikal.-chem. Abteilung des Chem. Universitäts-Laboratoriums, Februar 1901.

(Eingegangen: 8. Februar.)

NEUE BÜCHER.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigen Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von H. Bekurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre und Fr. von Kügelgen-Aachen, J. M. Eder und E. Valenta-Wien, P. Friedlaender-Wien, C. Häussermann-Stuttgart, F. W. Küster-Clausthal, J. Lewkowitsch-London, M. Märcker, W. Naumann und L. Bühring-Halle a. S., Richard Meyer-Braunschweig, W. Muthmann-München, F. Röhmann-Breslau herausgegeben von Richard Meyer-Braunschweig. 9. Jahrgang, 1899. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, 1900.

Das Jahrbuch ist in Anlage und Durchführung dasselbe geblieben, wie bisher. Aus dem früheren Mitarbeiterkreise ist an Stelle des Herrn Seubert Herr W. Muthmann getreten. Unseren früheren Referaten, welche sich ja stets nur anerkennend über die Vorzüge dieses knappen, übersichtlichen und zuverlässigen Litteraturberichtes aussprechen konnten, haben wir daher Neues nicht hinzuzufügen. Nur in dem Berichte über Metallurgie ist eine wesentliche Aenderung zum Besseren zu vermerken, indem sich der diesjährige Bericht über die Metalle (ausser Eisen), vor denen der letzten Jahre durch grössere Gründlichkeit und sachverständigere Auswahl des beachtenswerteren Materials auszeichnet. B.

Theoretische Chemie. Von Dr. Walther Nernst, O. oe. Professor und Direktor des Institutes für physikalische Chemie an der Universität Göttingen.



Dritte Auflage. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1900.

Wir dürfen uns wohl darauf beschränken, von dem Erscheinen der dritten Auflage dieses allen Elektrochemikern bekannten Werkes Mitteilung zu machen.

B.

Die elektrotechnische Praxis. Praktisches Hand- und Informationsbuch für Ingenieure, Elektrotechniker, Montageleiter, Monteure, Betriebsleiter und Maschinisten elektrischer Anlagen, sowie für Fabrikanten und Industrielle in drei Bänden gemeinverständlich bearbeitet und herausgegeben von Fritz Förster, Oberingenieur. 1. Band: Dynamo-elektrische Maschinen und Akkumulatoren. Berlin, Louis Marcus, Verlagsbuchhandlung. 1900. Preis geb. 4,50 Mk.

Das Buch macht, wie Verf. selber in seiner Vorrede bemerkt, nicht den Anspruch strenger Wissenschaftlichkeit, sondern ist so elementar abgefasst, dass dem angehenden Elektrotechniker, dem vorwärts strebenden Monteur, dem Betriebsleiter oder Maschinisten elektrischer Einzelanlagen oder Centralen etc. durch die Lektüre ein Orientieren und Zurechtfinden in der Elektrotechnik ohne grosse Opfer an Zeit und Mühe ermöglicht wird. Der vorliegende Band enthält die Besprechung der dynamo-elektrischen Maschinen und Akkumulatoren, nach einer Einleitung, die die elektrischen Maasseinheiten und ihre Beziehungen behandelt. Die zwei weiteren angekündigten Bände sollen die elektrischen Lampen, ferner die ein- und mehrphasigen Wechselströme behandeln. Die eingehende Besprechung sei bis zum Erscheinen der beiden Bände aufgeschoben.

H. D.

Ferner sind der Redaktion folgende Prospekte zugegangen, deren Besprechung bis zum Eintreffen der Recensionsexemplare verschoben werden muss:

Handbuch der Elektrotechnik. Bearbeitet von Prof. Dr. H. Ebert-München, Ingenieur H. Eisler-Wien, Oberingenieur Dr. O. Feuerlein-Charlottenburg, Prof. Dr. C. Heinke-München, Direktor R. O. Heinrich-Berlin, Ingenieur J. Jonas-Köln, Oberingenieur F. Jordan-Bremen, Prof. Dr. J. Kollert-Chemnitz, Oberingenieur Dr. F. Niethammer-Berlin, Oberingenieur Karl Pichelmayer-Wien, Ingenieur Dr. M. Reithoffer-Wien, Ingenieur F. Ross-Wien, Direktor E. Schulz-Magdeburg, Direktor Dr. E. Sieg-Kalk-Köln, Prof. Dr. J. Teichmüller-Karlsruhe, u. a. Herausgegeben von Dr. C. Heinke, Professor der Elektrotechnik an der technischen Hochschule zu München. Im Verlage von S. Hirzel, Leipzig. Preis pro Band 12 bis 18 Mk.

Taschenbuch für den Acetylen-Techniker. Ein praktischer Leitfaden für Fabrikanten und Installateure von Acetylen-Apparaten, Besitzer, Leiter und Beamte von Acetylen-Anlagen und Carbidwerken. Bearbeitet von Dr. Anton Ludwig, Chemiker und Redakteur der Zeitschrift für Calciumcarbid-Fabrikation und Acetylen-Beleuchtung. Jahrgang 1900. L. Toporski, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 50, Passauerstrasse 39.

Hilfsbuch für die Elektrotechnik. Von C. Grawinkel und K. Strecker. Unter Mitwirkung von Borchers, Eulenberg, Fink, Pirani, Seyffert, Stockmeier und H. Strecker. Bearbeitet und herausgegeben von Dr. K. Strecker, Kaiserl. Ober-Telegraphen-Ingenieur, Professor und Dozent an der Technischen Hochschule Berlin. Sechste vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin, Verlag von Julius Springer 1900.

Berichtigung
zur Besprechung von Erdmann, anorganische Chemie.

Auf S. 456, Heft 32, ist irrtümlich vom Recensenten behauptet worden, dass die Erdmannsche Annahme für die Ausnahmen vom Dulong-Petitschen Gesetz, wie *Be*, *D*, *C*, zu Molekeln von weniger als 1 Atom führe. Die Annahme führt im Gegenteil zu Molekeln von mehr als 1 Atom. Da dies nicht absurd ist, so sei dieser Teil der Einwendungen hiermit in aller Form zurückgezogen.

R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 35. 28. Februar 1901. VII. Jahrgang.

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER LÖSLICHKEIT VON SCHWERMETALL-NIEDERSCHLÄGEN AUF ELEKTROCHEMISCHEM WEGE[1]).

Von *Cl. Immerwahr.*



Aus einer Reihe von Messungen über die Potentiale, welche Schwermetallelektroden in gesättigten Lösungen ihrer Salze, insbesondere der schwerlöslichen, zeigen, möchte ich in folgendem eine Zusammenstellung der hauptsächlichen Ergebnisse geben. Dieselben erstrecken sich auf die Metalle Quecksilber, Kupfer[2]), Blei, Cadmium und Zink. Aus dem Wert dieser elektromotorischen Kraft lässt sich nach der Nernstschen Formel

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

die jeweilige Metall-Ionenkonzentration der Lösung berechnen, die dem osmotischen Druck p der Ionen proportional ist. Die Kenntnis dieser Metall-Ionenkonzentration ist einerseits für die analytische Chemie von Wichtigkeit, indem sie erstens neue Anhaltspunkte für die Löslichkeitsbestimmung solcher Substanzen schafft, deren Löslichkeit sich direkt nicht mehr ermitteln lässt, zweitens als quantitativer Beleg für die theoretische Grundlage der qualitativ als Ionenreaktionen bekannten analytischen Vorgänge dient. Anderseits ist es von einigem Interesse zu erfahren, in welchen Salzlösungen die in Frage stehenden Metalle noch konstante und wohldefinierte Potentialwerte liefern, d. h. wann man sie als brauchbare Elektroden betrachten kann. Dies sollte zwar theoretisch immer der Fall sein, wird aber oft durch Veränderungen der Lösung oder der Elektrode in Berührung mit einander vereitelt.

Die einzelnen Potentiale wurden nach der Kompensationsmethode ermittelt. Beim Quecksilber, Kupfer und den Haloïdsalzen des Bleies wurden die Niederschläge separat dargestellt, ausgewaschen und, in einem bestimmten Ueberschuss des Fällungsmittels suspendiert, nach längerem Schütteln der Messung unterzogen[3]). Die Elektroden bestanden aus elektrolytisch überzogenen *Pt*-Drähten oder reinem Metall selbst.

Da die weiteren nach dieser Methode gewonnenen Ergebnisse durchaus unbefriedigende waren, so wurden nunmehr die Niederschläge erst im Element selbst erzeugt durch Zusammengiessen abgemessener Quantitäten von Ausgangslösung und Fällungsmittel, beide von bekannter Konzentration. Die zugesetzte Menge des letzteren war so berechnet, dass die gesamte Flüssigkeit nach Ausfällung des Niederschlages $\frac{n}{20}$ im Ueberschuss an Fällungsmittel verblieb. Als Elektroden fungierten zumeist elektrolytisch dargestellte Amalgame. In vielen Fällen waren die so gemessenen Potentiale konstant, in anderen ergaben sich Gänge der Werte, die aber schliesslich fast durchweg einen konstanten Endwert erreichten. Da diese Gänge mit wenigen Ausnahmen im Sinne einer abnehmenden Ionenkonzentration verliefen, und da es zudem bekannt ist, dass viele der in Betracht kommenden Salze von wechselnder chemischer Beschaffenheit sein können, so darf man diese Veränderung des Potentials wohl mit einigem Recht auf ein Unlöslicherwerden der betreffenden Substanz zurückführen. In den folgenden Tabellen sind daher für diese Niederschläge die Metall-Ionenkonzentrationen als für einen Anfangs- und einen Endzustand maassgebende aus den Potentialen berechnet worden. In den wenigen Fällen dagegen, wo die Potentialwerte schwankten, ohne einen Endwert zu erreichen, oder da, wo sie bei Wiederholung der Messung erheblich von einander differierten, endlich da, wo der Gang der Werte im Sinne einer steigenden Ionenkonzentration verlief, sind Metall-Ionenkonzentrationen nicht berechnet worden. Denn die beiden ersten Unregelmässigkeiten deuten darauf hin, dass bei einem solchen Verlauf die Messung nur für einen augenblicklichen Vorgang, nicht für einen Gleichgewichtszustand maassgebend ist. Man könnte hier

1) Auszug aus einer Breslauer Dissertation 1900.
2) Siehe: Zeitschr. f. anorgan. Chemie **24** (1900), 269.
3) Die weiteren Angaben vergl. a. a. O.

Tabelle I. Quecksilbersalz-Messungen.

Nr.	Salz	Elektrolyt[1]) Formel	Konzentration[2])	Volt	$Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration[3])	Relat. Potent. = −0,283 + π Volt[4])
1	Hg_2CrO_4	K_2CrO_4	0,05	−0,3070	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	−0,5900
2	Hg_3PO_4	Na_2HPO_4	0,05	−0,1372	$6 \cdot 10^{-12}$	−0,4202
3	Hg_2CO_3	K_2CO_3	0,046	−0,0930	$1{,}9 \cdot 10^{-13}$	−0,3760
4	Hg_2Cl_2	KCl	0,05	−0,0768	$5{,}5 \cdot 10^{-14}$	−0,3598
5	$Hg_2(CNS)_2$	$KCNS$	0,05	−0,0264	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$	−0,3094
6	NH_3 Compl.	NH_4OH	0,052	+0,0224	$2{,}4 \cdot 10^{-17}$	−0,2614
7	Hg_2Br_2	KBr	0,05	+0,039	$6{,}5 \cdot 10^{-18}$	−0,2440
8	Hg_2O	$Ba(OH)_2$	0 025	+0,0900	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$	−0,1930
9	NH_3 Compl.	NH_4OH	0,790	+0,1236	$8{,}8 \cdot 10^{-21}$	−0,1594
10	Hg_2J_2	KJ	0,05	+0,2264	$2{,}9 \cdot 10^{-24}$	−0,0566
11	Hg_2S	H_2S	0,067	+0,4760	$1 \cdot 10^{-32}$	+0,1930
12	$HgCN$	KCN	0,05	+0,5520	$2{,}7 \cdot 10^{-35}$	+0,2690
13	Hg_2S	$NaHS$	0,05	+0,7440	$8{,}3 \cdot 10^{-42}$	+0,4610

Tabelle II. Kupfersalz-Messungen.

I.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt[1]) Formel	Konzentration[2])	Volt	$Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration	Relat. Pot. = −0,283 + π Volt[4])
1	Acetat in ges. Lösung	Na-Acetat	0,05	−0,020	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$	−0,303
2	$CuCO_3$	K_2CO_3	0,046	+0,104	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	−0,179
3	$Cu(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	0,00016	+0,167	$3 \cdot 10^{-8}$	−0,116
4	$Cu(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	0,025	+0,190	$5 \cdot 10^{-9}$	−0,093
5	CuO aus heisser Lösung gefällt	$Ba(OH)_2$	0,025	+0,262	$1{,}8 \cdot 10^{-11}$	−0,021
6	CuO durch Glühen von $Cu(NO_3)_2$ dargestellt	$Ba(OH)_2$	0,025	+0,504	$1{,}2 \cdot 10^{-19}$	+0,221[5])
7	CuS	H_2S	0,067	+0,272	$8{,}4 \cdot 10^{-12}$	−0,011
8	CuS	NH_4HS	0,05	+0,936	$2{,}5 \cdot 10^{-34}$	+0,653
9	CuS	$NaHS$	0,05	+0,966	$2{,}5 \cdot 10^{-35}$	+0,683
10	Weinsäure-Komplex Cu = 0,033 Mol. pro Liter	Seignettesalz	0,166	+0,200	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	−0,083

1) Bezüglich der Kolumne „Elektrolyt“ ist noch zu bemerken, dass derselbe bei den Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalz-Messungen ausserdem in Bezug auf KNO_3 normal war, bei den Cadmium- und Zinksalz-Messungen an KCl.

2) Konzentration bedeutet hier, wie in allen übrigen Tabellen, die Anzahl Mol pro Liter.

3) Die hier verzeichneten Ionenkonzentrationen sind relative, auf die einer äquivalent-normalen Mercuronitratlösung = 1 bezogene $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen; nach dem von Neumann l. c. gefundenen relativen Potential −0,751.

4) Relatives Potential bedeutet, dass das Potential der n-Kalomelelektrode entsprechend den Messungen von Wilsmore (Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 291 [1900]) zu −0,283 Volt, gegen Wasserstoff in n-$H^{\cdot}$-Lösung gleich 0, angenommen wurde. Im Hinblick auf die jüngsten Diskussionen von Wilsmore und Ostwald (Zeitschr. f. physikal. Chemie **35**, 291; 333 [1900]; **36**, 91 [1901]) erscheint uns die Wahl der n-Kalomelelektrode zu −0,2830 als Basis am empfehlenswertesten; denn im Falle genauerer Ermittlung des H-Potentials würde nur dieses um Beträge $< 0{,}001$ Volt zu korrigieren sein, während bei zukünftiger exakter Feststellung des „absoluten“ Nullpotentials (abgesehen von seiner hypothetischen Identifizierung mit dem Potential des Quecksilbers beim Maximum der Oberflächenspannung) sicher viel erheblichere Korrektionen eintreten und Umrechnungen erfordern, deren Umgehung durch eine analoge Konvention bezüglich des Wertes der Normalelektrode mit dem Sinne der Zahlen als absoluter Potentiale unverträglich erscheint. R. A. u. Cl. I.

5) Es scheint, als ob dieses Potential einem wirklichen Gleichgewichtszustande nicht entspräche, da die Differenz der Ionenkonzentration bei den beiden CuO-Lösungen eine so ungemein grosse ist. Jedoch ist kaum anzunehmen, dass bei der letzteren eine mangelnde Sättigung vorliegt, da dieselbe fünf Tage geschüttelt und an drei Tagen gemessen wurde. Die Messungen, die am zweiten und dritten Tage vorgenommen wurden, zeigten nur noch unerhebliche Differenzen.



einerseits eine Unbeständigkeit der betreffenden Verbindung in Berührung mit der metallischen Elektrode als Ursache annehmen — dies scheint bei den Chromaten der Fall zu sein —, anderseits vermuten, dass solche Niederschläge überhaupt in wechselnder chemischer Zusammensetzung ausfallen können, so dass sie nicht unbedingt reproduzierbar sind. Drittens aber muss berücksichtigt werden, dass bei Elektroden aus den Metallen Blei, Cadmium und Zink in Lösungen ihrer Salze diese der Normalelektrode gegenüber stets Lösungselektrode sind. Bei einer zu geringen Eigen-Ionenkonzentration der Lösung könnte der Fall eintreten, dass diese Elektroden nicht nur in Wechselwirkung mit ihren eigenen Ionen treten, sondern auch mit den Wasserstoff-Ionen der Lösung, d. h., dass die Elektrode sich unter Wasserstoff-Entwicklung auflöst.

Hierdurch aber würde die Elektrode irreversibel werden und das beobachtete Potential kein Maass mehr für die maximale, bei dem betreffenden Vorgange geleistete Arbeit sein; es würde nämlich um einen gewissen Betrag — die auf den Nebenvorgang entfallende Arbeitsleistung — kleiner positiv ausfallen. Dieser Effekt liegt aber in derselben Richtung, wie wenn im umkehrbaren Element die Metall-Ionenkonzentration grösser würde. Verläuft also eine Messung so, dass die Potentialänderung im Sinne einer steigenden Ionenkonzentration liegt, so werden wir eine Berechnung dieser letzteren aus dem Wert der elektromotorischen Kraft nicht mehr ausführen dürfen. Uebrigens sind aus der Nernstschen Bedingungsgleichung für die Auflösung eines Metalles unter H-Entwicklung, das in eine wässerige Lösung eines seiner Salze taucht, unter Berücksichtigung der Casparischen[1]) Werte für die Ueberspannungen η, also nach der Formel

$$\frac{RT}{n}\ln\frac{P}{c} > RT\ln\frac{P'}{c'}{}^{2)} + \eta$$

für jedes[3]) der hier in Frage stehenden Metalle die Grössenordnung der Grenzkonzentrationen seiner Eigen-Ionen berechnet worden, bei denen in schwefelwasserstoffsaurer, neutraler und alkalischer Lösung die Elektrodenauflösung eben stattfinden kann. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht darüber.

Metall	Lösungsbeschaffenheit		
	alkalisch	neutral	sauer
Cu	10^{-46}	10^{-36}	10^{-28}
Hg	10^{-38}	10^{-33}	10^{-29}
Pb	10^{-44}	10^{-34}	—
Zn	10^{-24}	10^{-14}	—

Die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ist in der ca. 0,06 n-H_2S-Lösung der Konstante des letzteren $570 \cdot 10^{-10}$ entsprechend rund $= 10^{-3}$ gesetzt worden, in neutraler $= 10^{-7}$, in den an Alkali 0,05 n dargestellten Lösungen $= 10^{-12}$.

Wir können also aus diesen Grenzwerten im Vergleich mit den aus den einzelnen Tabellen sich ergebenden Metall-Ionenkonzentrationen annähernd bestimmen, in welchen von den Fällen eine Potentialänderung im Sinne einer steigenden Ionenkonzentration durch das Eintreten des Nebenvorganges erklärt werden muss und in welchen nicht. Bei einem umgekehrten Gange der Potentialwerte dagegen ist, wie obige Betrachtung zeigt, diese Befürchtung, der störende Nebenvorgang könne eingetreten sein, ausgeschlossen. Deshalb sind diese letzteren Messungen — wie oben erwähnt — zur Berechnung der Ionenkonzentrationen unter der Annahme einer Aenderung der Substanz selbst benutzt worden.

Es folgen nun die tabellarischen Zusammenstellungen der Resultate der einzelnen Messungsreihen (Tabellen I bis V).

Die Berechnung der Löslichkeitsprodukte aus den Metall-Ionenkonzentrationen ist vorläufig noch nicht ausführbar, schon weil die Konzentrationen der fällenden Anionen meist unbekannt sind, selbst im bekannten Ueberschuss des Fällungsmittels, wie die der S''-Ionen in H_2S- und $NaHS$-Lösungen bekannter Konzentration.

Mit den bekannten analytischen Thatsachen stehen die gefundenen Ionenkonzentrationen durchweg im Einklang, und für unbekannte Umwandlungs- und Fällungsreaktionen geben sie die erforderlichen Anhaltspunkte.

Vergleicht man nun die Tabellen der einzelnen Messungsserien, so findet sich bezüglich

1) Lehrb. d. theor. Chemie, II. Aufl., S. 674; Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 89 (1899).

2) Als Lösungstensionen P und P' des Metalles und des Wasserstoffes sind die nach Neumann, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 14, von Le Blanc (Lehrbuch, zweite Auflage) berechneten Werte benutzt worden.

3) Für *Cd* fehlt der η-Wert.

der Reihenfolge der Metall-Ionenkonzentrationen eine unverkennbare Gesetzmässigkeit. In der Tabelle VI auf Seite 482 sind die gemessenen Salze für jedes einzelne Metall nach abnehmendem Kationengehalt ihrer Lösungen geordnet

Hieraus ergeben sich für alle vier Metalle[1]), wo Messungen darüber vorliegen, die speziellen Reihenfolgen: Chromat, Phosphat, Carbonat,

1) Beim Zinkchromat ist allerdings der gefundene Wert nicht als maassgebend zu betrachten.

Zu Tabelle II. Kupfersalz-Messungen.

2.

Nr.	*Cu*-Salz	Elektrolyt		Volt		$Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration		Rel. Pot. $= -0{,}283 + \pi$ Volt	
		Formel	Konzentration	Anf.-Wert	End-Wert	Anf.-Wert 4)	End-Wert 5)	Anf.-Wert	End-Wert
1	NH_3-Kompl. $Cu = 0{,}0053$ Mol. pro Liter	NH_4OH	0,084	$+0{,}176$	$+0{,}332$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-14}$	$-0{,}108$	$+0{,}049$
2	NH_3-Kompl. $Cu = 0{,}017$ Mol. pro Liter	NH_4OH	0,269	$+0{,}206$	$+0{,}363$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-15}$	$-0{,}077$	$+0{,}080$
3	NH_3-Kompl. $Cu = 0{,}0053$ Mol. pro Liter	NH_4OH	0,402	$+0{,}418$	$+0{,}416$	$9 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-16}$	$+0{,}135$	$+0{,}133$
1	*KCN*-Kompl. 1)	*KCN*	0,05	$+0{,}539$	konstant	$7 \cdot 10^{-21}$	konstant	$-0{,}256$	konstant
2	*KCN*-Kompl. 2)	*KCN*	0,05	$+0{,}637$	$+0{,}583$	$3{,}6 \cdot 10^{-24}$	$2{,}4 \cdot 10^{-22}$	$+0{,}354$	$+0{,}300$
3	*KCN*-Kompl. 3)	*KCN*	0,05	$+1{,}230$	$+1{,}025$	$2{,}8 \cdot 10^{-44}$	$2{,}5 \cdot 10^{-37}$	$+0{,}947$	$+0{,}742$

1) Der *KCN*-Komplex Nr. 1 war eine gesättigte Lösung, die so gemessen wurde, dass in jedem Gläschen Niederschlag im Ueberschuss dauernd vorhanden war.

2) Nr. 2 war aus der vom Niederschlage abfiltrierten Lösung Nr. 1 durch Verdünnen mit einem gleichen Volumen n-KNO_3 + 0,05 n-KCN dargestellt. Die Konzentration dieser Lösung ist demnach gleich $1/2$ der Konzentration Nr. 1.

3) Nr. 3 war ebenfalls aus dem Filtrat Nr. 1 durch Verdünnen mit n-KNO_3 + 0,05 n-KCN dargestellt, und zwar betrug die Konzentration 0,091 der Konzentration von Nr. 1.

4) Diese Zahlen sind nicht etwa als exakte Grössen zu betrachten, sondern sind nur zur Orientierung über die Konzentrationsänderung berechnet worden.

5) Die relativen, auf diejenige von $CuCl = 1$ bezogenen Cupro-Ionenkonzentration dieser Komplexlösungen beim Endzustande befinden sich in Tabelle II, 3 als Anhang zu den Cuprosalz-Messungen.

Tabelle III. Bleisalzmessungen.

Salz	Elektrolyt		Volt 1)	$Pb^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration 2)	Rel. Pot. $= -0{,}283 + \pi$ Volt
	Formel	Konzentration			
$Pb(NO_3)_2$ äqu. norm.	—	—	$+0{,}443$	0,108	$+0{,}160$
$PbNO_3$ äqu. norm.	KNO_3	1	$+0{,}462$	0,024	$+0{,}179$
$PbCl_2$	KCl	0,5	$+0{,}5140$	$4{,}23 \cdot 10^{-4}$	$+0{,}2310$
$PbCl_2$	KCl	0,05	$+0{,}4826$	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}1996$
$PbCl_2$	KCl	0,005	$+0{,}4796$	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}1966$
$PbCl_2$	HCl	0,05	$+0{,}4846$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}2016$
$(PbCNS)_2$	$KCNS$	0,05	$+0{,}4940$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}2110$
$PbBr_2$	KBr	0,05	$+0{,}4930$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$+0{,}2100$
PbJ_2	KJ	0,05	$+0{,}5460$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$+0{,}2630$
$PbCrO_4$	$1/2\ K_2CrO_4$	0,05	$+0{,}536$	—	$+0{,}253$
Phosphat	$1/2\ Na_2HPO_4$	0,05	Anf. $+0{,}556$ Ende $+0{,}615$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$ $1{,}6 \cdot 10^{-7}$	$+0{,}273$ $+0{,}332$
Carbonat	$1/2\ K_2CO_3$	0,05	Anf. 0,560 bis 0,570 Ende $+0{,}677$	— $1{,}2 \cdot 10^{-9}$	— $+0{,}394$
$Pb(CN)_2$	KCN	0,05	Anf. $+0{,}582$ Ende $+0{,}702$	$2 \cdot 10^{-6}$ $1{,}8 \cdot 10^{-10}$	$+0{,}299$ $+0{,}419$
PbS	$NaHS$	0,05	$+0{,}790$	—	$+0{,}507$

1) Als Potentiale zur Berechnung der Ionenkonzentrationen sind die mit *Pb*-Elektroden gefundenen Werte benutzt, ebenso wie der Neumannsche für eine gesättigte wässerige Lösung von $PbCl_2$; wo nur Amalgamwerte vorliegen, ist die Durchschnittsdifferenz 0,005 Volt addiert worden.

2) Die Konzentrationen wurden auf die einer gesättigten wässerigen $PbCl_2$-Lösung bezogen, deren Wert nach von Ende (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 129 [1901]) zu $0{,}0194 = Pb^{\cdot\cdot}$ angenommen wurde.



Cyanid, Sulfid, und ferner für die drei Metalle, mit denen die betreffenden Anionen Niederschläge bilden, die Reihenfolgen: Chlorid, Bromid, Jodid.

Zu Tabelle II. Kupfersalz-Messungen.

3. Messungen an Cuprosalzen.

Cu-Salz	Elektrolyt Formel	Konzentrat.	Volt	$Cu^{\cdot}$-Ionenkonzentr.[1]	Rel. Potent. $= -0{,}283 + \pi$ Volt
$CuCl$	HCl	0,05	+ 0,095	1	— 0,188
$CuBr$	KBr	0,05	+ 0,156	$9{,}3 \cdot 10^{-2}$	— 0,127
CuJ	KJ	0,05	+ 0,373	$2 \cdot 10^{-5}$	+ 0,090
$CuCNS$	$KCNS$	0,05	+ 0,486	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	+ 0,203

Cupro-Ionenkonzentrationen für die in Tabelle II, 2 angeführten Ammoniak- und Cyankomplex-Verbindungen.

Nr.	Cu-Salz	Elektrolyt[2] Formel	Konzentrat.	Volt	$Cu^{\cdot}$-Ionen-Konzentration Anf.-Wert	End-Wert	Rel.[2] Pot. $= -0{,}283 + \pi$ Volt
1	NH_3-Kompl.	—	—	—	—	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$	—
2	NH_3-Kompl.	—	—	—	—	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	—
3	NH_3-Kompl.	—	—	—	—	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	—
1	KCN-Kompl.	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-8}$	—
2	KCN-Kompl.	—	—	—	—	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$	—
3	KCN-Kompl.	—	—	—	—	$1{,}7 \cdot 10^{-16}$	—

1) Für $CuCl = 1$ gesetzt, unbekannt.

2) Alle in diese Kolumnen gehörigen Werte siehe Tabelle II, 2 der Cuprisalz-Messungen, zugehörige Nummer.

Tabelle IV. Cadmium-Salzmessungen.

1. Lösliche Salze.

Salz	Zusätze	Volt	Rel. Ionenkonz. bezogen auf d. v. $CdCl_2 + KNO_3 = 0{,}5$ Mol	Rel. Pot. $= -0{,}283 + \pi$ Volt
$CdCl_2$ äqu. norm.	—	0,6820	—	+ 0,3990
$CdBr_2$ 0,88 äq. norm.	—	0,6870[1])	—	+ 0,4040
CdJ_2 äqu. norm.	—	0,6780	—	+ 0,3950
$CdCl_2$ äqu. norm.	n-KNO_3	0,6850	= 0,5 gesetzt, unbekannt	+ 0,4020
$CdBr_2$ 0,88 äq. norm.	n-KNO_3	0,6890	$3{,}6 \cdot 10^{-1}$	+ 0,4060
CdJ_2 äqu. norm.	n-KNO_3	0,6812	$0{,}67 \cdot 10^{0}$	+ 0,3982
$CdCl_2$ äqu. norm.	n-KCl	0,7050	$1 \cdot 10^{-1}$	+ 0,4220
$CdBr_2$ 0,88 äq. norm.	n-KBr	0,7250	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	+ 0,4420
CdJ_2 äqu. norm.	n-KJ	0,7400	$0{,}7 \cdot 10^{-2}$	+ 0,4570
$CdSO_4$ äqu. norm.	—	0,670[2])	$1{,}6 \cdot 10^{0}$	+ 0,3870

1) Das für äquivalent normal korrigierte Potential ist 0,6854 Volt.

2) Mit einer Unsicherheit der übrigen Messungen bis zu + 4 Millivolt wegen vorübergehender Störung der Brückenspannung.

2 Niederschläge.

Nr.	Salz	Elektrolyt Formel	Konzentration	Volt	Rel. Ionenkonz. bezogen auf $CdCl_2 + KNO_3 = 0{,}5$	Rel. Potential $-0{,}283 + \pi$ Volt
	Chromat	$\frac{1}{2} KCrO_4$	0,05	0,722 bis 0,716	—	+ 0,439 bis 0,433
	Phosphat	$\frac{1}{2} Na_2HPO_4$	0,05	0,746	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	+ 0,463
	Hydroxyd { Anfangszust.	$NaOH$	0,05	0,750	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	+ 0,467
	Hydroxyd { Endzustand	—	—	0,855	$8{,}5 \cdot 10^{-7}$	+ 0,572
	Carbonat	$\frac{1}{2} K_2CO_3$	0,05	0,782	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	+ 0,499
1	Cyanidniederschlag	KCN	0,05	0,798	$7 \cdot 10^{-5}$	+ 0,515
	NH_3-Komplex, klare Lösung $Cd = 0{,}191$ äqu. norm.	NH_4OH	0,955	0,922	—	+ 0,639
2	Cyankomplex, klare Lös. aus Nr. 1 hergestellt $Cd = 0{,}33$ äqu. norm.	KCN	0,666	1,034	$7 \cdot 10^{-13}$	+ 0,751
3	Cyankomplex, klare Lösung, direkt dargest. Konzentrationen wie oben	"	"	1,047	$2{,}6 \cdot 10^{-13}$	+ 0,764
	Sulfid, aus der Cyankompl.-Lösung gefällt	$NaHS$	0,037	1,104 bis 1,082	—	+ 0,821 bis 0,799

Von den Metallen, die damit lösliche Salze bilden, zeigt Cd in den direkt mit den obigen vergleichbaren Lösungen noch die gleiche Reihenfolge, in den Lösungen ohne gleichanionischen Zusatz aber nicht mehr, und Zn in beiden Fällen die umgekehrte. Bei den letzteren Lösungen legen allerdings auch andere Anzeichen die Vermutung abnormer Verhältnisse nahe.

Ordnet man umgekehrt bei gleichbleibendem Anion und wechselnden Kationen die Reihenfolge der gefundenen Kationenkonzentrationen im abnehmenden Sinne, so ergiebt sich im allgemeinen eine den Elektro-Affinitäten der Kationen entsprechende Reihenfolge. Die Tabelle VII giebt für einige dieser Salze die bezügliche Zusammenstellung.

Tabelle V. Zinksalzmessungen.

Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	Volt	$Zn^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentr. bezogen auf n $^1/_2$-$ZnSO_4$ = 0.1 Mol $Zn^{\cdot\cdot}$	Rel. Potential − 0,283 + π Volt
		Lösliche Salze.			
$ZnSO_4$ äqu. norm.	KNO_3	1-n	+ 1,084	0,1 [1]	+ 0,801
$ZnCl_2$ äqu. norm.	KNO_3	1-n	+ 1,0625	0,53	+ 0,7822
$ZnBr$ äqu. norm.	KNO_3	1-n	+ 1,0562	0,88	+ 0,7732
ZnJ_2 1,005 äqu. norm.	KNO_3	1-n	+ 1,0514	1,27	+ 0,7684
$ZnCl_2$ 0,960 äqu. norm.	KCl	1-n	+ 1,073	0,24	+ 0,790
$ZnBr_2$ 0,965 äqu. norm.	KBr	1-n	+ 1,062	0,56	+ 0,779
ZnJ_2 1,005 äqu. norm.	KJ	1-n	+ 1,053	1,12 [2])	+ 0,770
		Niederschläge.			
Chromat	$^1/_2\ K_2CrO_4$	0,05	+ 1,050 bis 1,054	—	+ 0,767 bis 0,771
Phosphat	$^1/_2\ Na_2HPO$	0,05	+ 1,106	$1,8 \cdot 10^{-2}$	+ 0,823
Hydroxyd	$NaOH$	0,05	+ 1,1160	$0,8 \cdot 10^{-2}$	+ 0,833
Carbonat	$^1/_2\ K_2CO_3$	0,05	+ 1,250	$2,3 \cdot 10^{-7}$	+ 0,967
Cyanid	KCN	0,05	+ 1,2920	$8,9 \cdot 10^{-9}$	+ 1,009
Cyankomplex klare Lösung $ZnSO_4 = 0,332$	KCN	0,66	+ 1,4700 + 1,4900	— —	+ 1,187 + 1,207
Zinkatlösung	$NaOH$	0,940	+ 1,5150	$2,4 \cdot 10^{-16}$	+ 1,232
Sulfid	$NaHS$	0,05	+ 1,5500	—	+ 1,267
Sulfid	$NaHS$	0,39	+ 1,5860	$9,6 \cdot 10^{-19}$	+ 1,303

1) Berechnet aus Gefrierpunktsbestimmungen von Arrhenius (1888).

2) Dieser unmöglich hohe Wert zeigt, dass die Annahme bezüglich $ZnSO_4$ zu hoch ist oder anderweitige Komplikationen vorliegen.

Tabelle VI.

$Hg^{\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot}$	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$
Chromat	Carbonat	Chlorid	Chlorid	Chlorid [1])	Jodid
Phosphat	Hydroxyd	Bromid	Bromid, Rhodanit	Bromid	Bromid
Carbonat	Oxyd	Jodid	Chromat	Jodid	Chlorid
Chlorid	Cyanid	Rhodanid	Jodid	Chromat	Chromat
Rhodanid	Sulfid	—	Phosphat	Phosphat	Phosphat
Bromid	—	—	Carbonat	Hydroxyd (Anf.-W.)	Hydroxyd (Anf.-W.)
Oxyd	—	—	Cyanid	Carbonat	Carbonat
Jodid	—	—	Hydroxyd?	Cyanid	Cyanid
Cyanid [2])	—	—	Sulfid	Hydroxyd (End.-W.)	Sulfid
Sulfid	—	—	—	Sulfid	—

1) Diese Reihenfolge der Haloïdsalze bei Cd und Zn ist diejenige, welche sich unter Zusatz der drei Kaliumsalze der betreffenden Anionen ergab. Die Resultate in den Lösungen dieser Elektrolyte ohne die erwähnten Zusätze würden mit denen der analogen Messungen bei den übrigen Metallen nicht direkt vergleichbar sein, da hierbei stets ein Ueberschuss dieser Fällungsmittel vorhanden war.

2) Hierunter sind überall diejenigen Lösungen gemeint, die den Niederschlag in $n/20$-KCN suspendiert enthielten.

Tabelle VII.

	Hg	Cu	Cu [1])	Pb	Cd	Zn
Carbonat	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	—	Anfg. ca. 10^{-7} Ende $1,2 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Phosphat	$6 \cdot 10^{-12}$	—	—	Anfg. $1,6 \cdot 10^{-5}$ Ende $1,6 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Cyanid	$2,7 \cdot 10^{-35}$	$7 \cdot 10 \cdot 10^{-21}$	—	Anfg. $2 \cdot 10^{-6}$ Ende $1,8 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$
Chlorid	$5,5 \cdot 10^{-14}$	—	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Bromid	$6,5 \cdot 10^{-18}$	—	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$
Jodid	$2,9 \cdot 10^{-24}$	—	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$	1,12

1) Dieser Wert für die Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen im $CuCl$ ist der von Bodländer (Aachener Naturforscher-Versammlung) für eine gesättigte, wässrige Lösung angegebene. Da die gemessene Lösung salzsauer war, so würde der eigentliche Wert noch etwas kleiner sein. Dementsprechend würden sich auch die Werte von $CuBr$ und CuJ, die auf $CuCl$ bezogen sind, noch etwas verringern.



Diese unverkennbaren Gesetzmässigkeiten zeigen, dass den maximalen Ionenkonzentrationen und somit nach Abegg und Bodländer[1]) den Löslichkeiten ein — wenn auch nicht streng — additives Schema zu Grunde liegt, derart, dass die Löslichkeit im wesentlichen das Resultat einer Eigenschaft der beiden miteinander verbundenen Ionen ist, die von ihrem Verbindungszustande nicht abhängt. Aus den in den Tabellen ersichtlichen Reihenfolgen ergiebt sich, dass diese Eigenschaft die Elektro-Affinität ist. Die unzweifelhaft vorhandenen und erkennbaren individuellen Einflüsse des Verbindungszustandes, welche bewirken, dass das additive Schema nicht streng zutrifft, erweisen sich hiermit als nicht stark genug, um den Einfluss der beiden maassgebenden Elektro-Affinitäten zu überwiegen. Die an und für sich nicht ausgeschlossene Möglichkeit, dass bei einer Variation der Kombinationen die Aenderung der Elektro-Affinität durch die der Atom-Affinität oder die Löslichkeit des undissociierten Anteils der Substanz überkompensiert werden könnte, scheint also, soweit das vorliegende Versuchsmaterial reicht, zu den Ausnahmen zu gehören.

Breslau, physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Januar 1901.

(Eingegangen: 15. Januar.)

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 453, 1899.

ÜBER POTENTIALBEEINFLUSSUNG BEI OXYDATIONSKETTEN.

Von *Karl Schaum*.



Bei Gelegenheit einer Untersuchung über Oxydationsketten, welche Herr cand. R. von der Linde auf meine Veranlassung zur eingehenden Prüfung der von mir für die Konzentrationsketten mit unangreifbaren Elektroden entwickelten Formeln[1]) unternommen hat, beobachteten wir eine eigentümliche Potentialbeeinflussung, über welche im folgenden kurz berichtet werden soll.

Wir haben unter anderem solche Ketten, bei welchen das Oxydations- und das zugehörige Reduktionsmittel nichtisomere Ionen bilden, in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die Messungen wurden bei konstanter Temperatur in einem hohen, cylindrischen Gefäss ausgeführt, dessen aufgedrehter Ebonitdeckel sechs in Glas eingeschmolzene platinierte *Pt*-Elektroden trug und mit einer Oeffnung zum Einführen des mit *KCl*-haltiger Gelatine gefüllten Hebers, resp. zum Einbringen der Lösungen versehen war; während der Messungen wurde ein langsamer Strom von Stickstoff durch die Flüssigkeit geleitet. Als wechselnde Mengen von Natriumsulfit- und Kaliumsulfat-Lösungen zusammengegeben wurden, blieb das Potential bis zu 85 % an SO_4-Ionen fast konstant auf ca. —0,50 Volt; dann änderte es sich sehr schnell und betrug bei 95 % SO_4 — 0,65 Volt, bei 99,5 % SO_4 — 0,85 Volt, u. s. w. Bei einer anderen Versuchsreihe setzten wir den Lösungen einen Tropfen Benzylalkohol zu, um die Oxydation des Sulfits durch etwa hineindiffundierten Luftsauerstoff möglichst zu verzögern[2]). Die mit solchen Lösungen ausgeführten Messungen ergaben ein von den übrigen Versuchsreihen gänzlich abweichendes Resultat. Die Sulfitlösung änderte nunmehr ihr Potential sehr stark beim Zusatz geringer Mengen einer Sulfatlösung; die Sulfit-Sulfat-Elektrode verhielt sich also analog der von mir beschriebenen Ferrocyan-Ferricyan-Elektrode, wird also anscheinend bei Gegenwart von Benzylalkohol umkehrbar. In der folgenden Tabelle sind unter π die auf die Normalelektrode $Hg/HgCl$, 0,1-n. KCl = —0,616 Volt bezogenen Potentiale eingetragen; der Zähler der Brüche unter N giebt den tausendfachen Normalgehalt an SO_3-Ionen, der Nenner den tausendfachen Gehalt an SO_4-Ionen an; unter % SO_4 steht der Prozentgehalt an SO_4-Ionen, auf die Summe der $SO_4 + SO_3$-Ionen bezogen. Die Zahlen sind aus den Leitfähigkeiten berechnet, aber ohne Rücksicht auf die Hydrolyse des Natriumsulfits.

1) Diese Zeitschr. **5**, 316, 1899.

2) cf. Bigelow, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 493, 1898.



	N	% $\overline{\overline{SO_4}}$	π
I.	$\frac{38,2}{1,27}$	3,3	0,508
II.	$\frac{35,3}{4,42}$	11	0,522
III.	$\frac{33,3}{6,11}$	15	0,527
IV.	$\frac{30,3}{9,00}$	23	0,536
V.	$\frac{24,8}{14,0}$	35	0,544
VI.	$\frac{18,3}{19,5}$	52	0,554
VII.	$\frac{14,6}{22,4}$	61	0,560
VIII.	$\frac{8,09}{27,2}$	76,5	0,571
IX.	$\frac{4,35}{29,6}$	87	0,589

Trägt man die in der Tabelle verzeichneten Potentialwerte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abscisse die Potentiale, dessen Ordinate den Prozentgehalt an SO_4-Ionen darstellt, so erhält man eine bilogarithmische Kurve [1]). Berechnet man die elektromotorischen Kräfte für einzelne Kombinationen aus je zwei der gemessenen Elektroden nach der Formel

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_i \cdot c_o'}{c_o \cdot c_i'},$$

in welcher c_i, resp. c_o die Konzentration der Sulfat-, resp. der Sulfit-Ionen auf der einen, c_i' und c_o' die Ionenkonzentrationen auf der anderen Seite der Kette bedeuten, so erhält man, falls $n = 2$ gesetzt wird, eine leidliche Uebereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten:

	beob.	ber.
VIII — IV	0,035	0,030
VII — III	0,033	0,027
VI — II	0,032	0,027
VIII — V	0,027	0,023
VII — IV	0,024	0,021
VI — III	0,027	0,023

Die Eindeutigkeit in den Abweichungen wird zum Teil auf der bereits erwähnten Vernachlässigung der Hydrolyse des Sulfits beruhen. Kombinationen mit den Elektroden I und IX, sowie mit anderen, in der Tabelle nicht aufgeführten Elektroden mit ähnlichen Konzentrationsverhältnissen zeigen stärkere Abweichungen.

Der Benzylalkohol scheint also die Reaktion

$$\overline{\overline{SO_3}} + \overline{\overline{O}} \rightleftarrows \overline{\overline{SO_4}} + 2\,(-)$$

zu beschleunigen und erinnert seine Wirkungsweise an die von Ihle [1]) studierte Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von Hydroxyl-Ionen aus der Salpetersäure durch salpetrige Säure. Andere Stoffe, beispielsweise Mannit [2]), scheinen keinen Einfluss auf die Sulfit-Sulfat-Elektrode zu haben. Wir beabsichtigen, ähnliche Versuche mit anderen Ketten anzustellen, und auch die Einwirkung von Benzylalkohol auf Elektrolyse u. s. w. zu untersuchen.

Marburg a. L., Chemisches Institut.

(Eingegangen: 6. Februar.)

1) cf. Peters, Zeitschr. f. physikal. Chemie **26**, 193, 1898.

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **19**, 577, 1896.

2) Vergl. Bigelow, l. c.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Die elektrische Anlage des chemischen Laboratoriums der Bergakademie Clausthal. F. W. Küster. Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 167—174 (1900). Beschreibung der Akkumulatorenanlage und einer Schaltvorrichtung derselben zur Entnahme verschiedener Spannungen.

Verwendung von Acetylengas als Brennstoff für chemische Laboratorien. A. Ladsman. Acetylen in Wissensch. u. Ind **4**, 29—32 (1901). Verf. hält das Acetylen für nicht geeignet, das Gasolingas zu ersetzen, da die Bunsenbrenner sehr leicht mit starkem Knall zurückschlagen, das Gas mit roter Farbe brennt und für spektroskopische Untersuchungen deshalb nicht geeignet ist, ausserdem sich die Kosten des Acetylens zu Gasolin für Heizzwecke wie 4,8 : 2,5 stellen. Herzfeld bemerkt dazu, dass das Zurückschlagen durch Anwendung geeigneter Drucke vermieden werden kann. Die normale Acetylenflamme sei rein dunkelblau, die rote Färbung stamme von Verunreinigungen. Im übrigen werden Versuche über die Erwärmung

von Pyrometern mit den verschiedenen Flammen mitgeteilt, aus denen hervorzugehen scheint, dass die Acetylenlötpistole für hüttenmännische Zwecke sehr geeignet ist. H. D.

Vorlesungsversuche für die elektrolytische Dissociationstheorie und die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeit. A. A. Noyes und A. A. Blanchard. Journ. of Am. Chem. Soc. **22**, 726—752 (1900). (Schluss von S. 467.)

Experiment V. Dasselbe zeigt, dass in einer Silbercyankaliumlösung das Silber mit dem Anion wandert. Ein U-Rohr (Grösse wie oben) wird kurz vor der Vorführung nach Fig. 188 gefüllt. I ist bereitet aus 30 ccm Agar-Gelatine, 6 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung, 6 ccm einer Suspension von gewaschenem Zinksulfid in Wasser; II aus 15 ccm Agar, 4 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung; III aus 5 ccm Agar, 1 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung und 1 ccm dreiprozentiger Silbernitratlösung; IV aus 5 ccm Agar, 1 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung und 1 ccm von Kaliumsilbercyanidlösung, die durch Eintropfen einer konzentrierten Kaliumcyanidlösung zu dreiprozentiger Silbernitratlösung bis zur Lösung des Cyansilbers hergestellt ist. Um beim Füllen Vermischen zu verhindern, werden die Lösungen durch einen Trichter vorsichtig aufgegossen, wenn der vorhergehende Aufguss hart geworden ist. Die Dicke der Schichten ist etwa 2 cm, bei II nicht mehr als 1 cm, da der Versuch sonst zu lange dauert. Das Ganze wird in Eiswasser gestellt, beide Arme mit gesättigter Kaliumnitratlösung gefüllt, Platinzuleitungen hineingehängt und mit 110 Volt, 0,35 Amp. etwa 15 bis 20 Minuten elektrolysiert. Der Strom muss auf der Silbernitratseite eintreten und abgestellt werden, wenn die Gelatine zu schmelzen droht. Die Zinksulfidgelatine am Boden, die zuerst rein weiss ist, beginnt sich nach einigen Minuten an der die Silbernitratlösung berührenden Fläche zu schwärzen, einige Minuten später auch an der die Silbercyancyankalilösung berührenden; die Schwärzung geht langsam nach unten weiter.

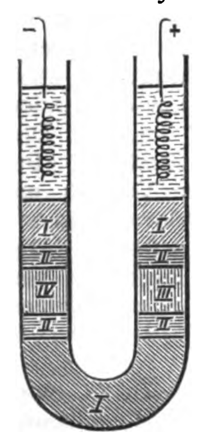


Fig. 188.
1/3 natürl. Grösse.

Experiment VI. Die Leitfähigkeit eines Gramm-Moleküls Salz, seine Molekularleitfähigkeit, nimmt bekanntlich mit der Verdünnung zu, bei grösseren Konzentrationen schnell, später langsamer, bis schliesslich bei ganz verdünnten Lösungen weitere Verdünnung nur noch ganz schwache Veränderung hervorbringt. Man kann die Molekularleitfähigkeit dadurch direkt zur Messung bringen, dass man zwischen grosse Elektroden, von 1 cm Entfernung z. B., nacheinander verschiedene Volumina der Salzlösung bringt, von denen aber jedes ein Molekül Salz gelöst enthält. Verfasser konstruieren sich einen hohen, schmalen Trog, dessen zwei Seiten von Silber-Elektroden, die anderen von Glasplatten gebildet werden, das Ganze in ein Gemisch von Kolophonium und Bienenwachs eingegossen, um es zusammenzuhalten. In den Trog kommt eine bestimmte Menge Silbernitrat, und nach und nach wird Wasser hinzugegossen. Die Leitfähigkeit wird durch ein eingeschaltetes Ampèremeter relativ gemessen. Die Ausschläge des Instrumentes gaben den Verlauf der Funktion, Leitfähigkeit eines Moleküls zu der Verdünnung, recht instruktiv wieder.

Experiment VII. Die Säuren haben im freien Zustande sehr verschiedene Dissociationsgrade und demgemäss Leitfähigkeiten, während die Salze derselben oft fast gleich stark dissociiert sind. Dies lässt sich sehr hübsch durch folgenden Versuch zeigen (Fig. 189). Glasröhren, die unten mit einer Platin-Elektrode *k* verschlossen sind und oben eine verstellbare Platin-Elektrode *a* haben, werden, aufrecht gestellt, mit den Elektroden *a* parallel geschaltet, während von den Elektroden *k* Leitungsdrähte durch je eine Lampe *l* ebenfalls zusammenlaufen. Man füllt die vier Röhren mit halbnormalen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chloressigsäure und Essigsäure, setzt an die Enden *K* und *E* eine Wechselstromleitung an, verdunkelt das Zimmer und verschiebt die Elektroden *a* so lange, bis die vier Lampen gleich hell leuchten. Stellt man die Elektroden gleich, so ist sehr deutlich zu sehen, dass die Helligkeit der Lampen in der

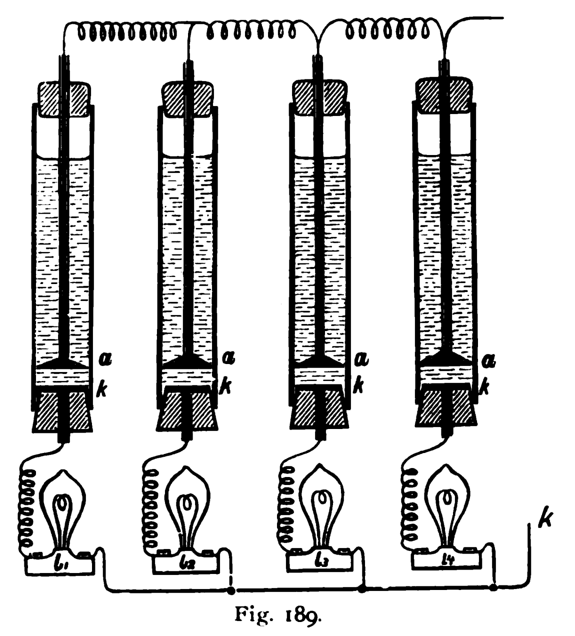


Fig. 189.

Reihenfolge: Salzsäure, Schwefelsäure, Chloressigsäure, Essigsäure abnimmt. Brennen die Lampen gleich hell, so steht die Elektrode in der Essigsäure fast auf dem Boden, die in der Chloressigsäure etwa auf $^1/_4$, die in der Schwefelsäure etwa auf $^3/_4$ Höhe, die in der Salzsäure ganz oben. Nun fügt man überall einen Tropfen Phenolphtaleïn zu und so viel Natronlauge, dass gerade Rotfärbung eintritt, stellt wieder auf gleiche Helligkeit die Lampen ein und wird sehen, dass die vier Elektroden fast gleich hoch stehen.

Experiment VIII illustriert die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge der reagierenden Substanzen, Experiment IX den Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Experiment X die Thatsache, dass die beschleunigende Wirkung von Säuren auf gewisse Reaktionen proportional ihrer elektrischen Leitfähigkeit ist, und Experiment XI die katalytische Wirkung von neutralen Substanzen. Diese vier Experimente sind physikalisch-chemisch sehr interessant, können hier aber nicht genauer beschrieben werden.

Experiment XII behandelt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. In dem Apparat von Experiment VII werden Lösungen einer schwach dissociierten Säure von verschiedenen Konzentrationen eingeführt und, wie dort, durch Einstellung der Lampen auf gleiche Helligkeit die Leitfähigkeiten verglichen. In einer halbnormalen Lösung von Chloressigsäure stehen z. B. die Elektroden zweimal so weit auseinander als in einer $^1/_8$-normalen, und viermal so weit als in einer $^1/_{32}$-normalen Säure.

Experiment XIII bezieht sich darauf, dass Chloressigsäure allein sehr viel mehr die Reaktion einer Mischung von Kaliumbromat mit Kaliumjodid beschleunigt, als wenn ein Neutralsalz der Chloressigsäure hinzukommt, das die Dissociation jener, also die H-Ionenkonzentration zurückdrängt. Die Reaktion wird an der Schnelligkeit der Blaufärbung zugefügter Stärkelösung verfolgt.

Experiment XIV. Eine schwache Säure wird aus ihren Salzen durch eine zugefügte andere um so weiter verdrängt, je stärker diese ist, d. h. je weiter sie dissociiert ist. Farblose Violursäure wird durch Neutralisation mit Natronlauge tief violett. Man fügt die Säuren hinzu, deren Dissociationsgrad man durch Experiment VII kennen gelernt hat; Essigsäure reduziert die Färbung ungefähr um die Hälfte, Chloressigsäure bis ein Zehntel, Schwefelsäure macht die Lösung blass rosa, Salzsäure fast ganz farblos. Die Farbe der Lösung ist etwa doppelt so stark, wenn Chloressigsäure und Chloracetat zusammen, als wenn Chloressigsäure allein zugefügt wird.

Experiment XV. behandelt die Abhängigkeit der Brauchbarkeit von Indikatoren von ihrem Dissociationsgrad und der Stärke der Säuren oder Basen, die mit ihnen titriert werden sollen. Die hier beschriebenen, sehr sorgfältig ausgearbeiteten Versuche sind zum Teil bekannt, zum Teil lassen sie sich direkt aus der Theorie der Indikatoren ableiten (siehe Nernst, Theoret. Chem., 3. Aufl., S. 489). Dem Referenten neu war die Anwendung der drei Phosphorsäuren. H_3PO_4 ist stärker als Phenolphtaleïn und Methylorange, H_2PO_4 stärker als ersteres, schwächer als letzteres, HPO_4 schwächer als beide, so dass H_3PO_4 beide aus ihren Salzen austreibt, also mit beiden titriert werden kann, H_2PO_4 nur mit Phenolphtaleïn, HPO_4 mit beiden schlecht.

Experiment XVI. Bekanntlich wird nach dem Massenwirkungsgesetz ein Salz aus seiner gesättigten Lösung ausgefällt, wenn ein anderes mit einem gemeinsamen Ion hinzugefügt wird, und zwar in gleicher Menge, wenn das Kation oder wenn das Anion dasselbe und die Dissociation der zugefügten Salze gleich ist. Bekannt ist der hierauf bezügliche Versuch mit Bleichlorid, das sowohl durch Natriumchlorid wie durch Bleiacetat ausgefällt wird. Verfasser schlägt eine gesättigte Lösung von Silberacetat vor, die auf Zusatz von gleichen Mengen Natriumacetat oder Silbernitrat festes Silberacetat in gleichen Mengen ausfallen lässt.

Experiment XVII. Die Löslichkeit eines Salzes in Wasser wächst durch Hinzufügung eines zweiten Salzes mit anderen Ionen, wenn durch Umsetzung eine undissociierte Substanz gebildet werden kann; der Löslichkeitszuwachs ist um so grösser, je mehr dieser neuen Substanz entsteht. Wenn z. B. zu einer gesättigten Lösung eines Salzes einer zum Teil dissociierten Säure andere Säuren von verschiedenem Dissociationsgrade hinzugefügt werden, so ist die Löslichkeitszunahme des Salzes um so grösser, je weiter die hinzugefügte Säure dissociiert ist, d. h. die Menge der undissociierten Säure, entstanden durch die Umsetzung, wird wachsen mit dem Wachsen der Wasserstoff-Ionenkonzentration. Die Bildung der undissociierten Substanz erhöht die Löslichkeit durch Abnahme der Konzentration von einem der beiden Ionen des die gesättigte Lösung bildenden Salzes, und nötigt daher das Salz, weiter in Lösung zu gehen, um den Wert des Löslichkeitsproduktes aufrecht zu erhalten. Um dies zu zeigen, behandelt man 10 g Salicylsäure mit einer Lösung von 3 g wasserfreien Natriumkarbonats in 100 ccm Wasser, filtriert, kocht die Kohlensäure heraus und fügt 9 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser hinzu. Der Niederschlag wird gewaschen und getrocknet. Je 1 g des Silbersalicylats wird in 45 ccm Wasser gelöst und in Flaschen gefüllt. Man stellt sich ausserdem vier Gläser mit 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) mit 250 ccm Wasser zurecht; ferner halbnormale Lösungen von Schwefel-, Chloressig- und Essigsäure. 5 ccm jeder der drei letzteren Säuren werden zu je einer Portion



des gelösten Silbersalicylats gethan. Die Flaschen werden geschüttelt und der Inhalt filtriert. 25 ccm jeder dieser Lösungen werden in die Gläser mit Salzsäure gethan in der Reihenfolge: Wasser, Essigsäure, Chloressigsäure und Schwefelsäure. Die reine Salicylatlösung und die mit Essigsäure versetzte geben nur eine sehr geringe Trübung, die Trübung ist grösser im Falle der Chloressigsäure, am grössten im Falle der Schwefelsäure. H. D.

ANALYSE.

Ueber den Genauigkeitsgrad elektroanalytischer Arbeitsmethoden, sowie über die kathodische Abscheidung von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor. E. Goeke. Dissert. Bonn 1900. 52 Seiten. Der Gedankengang, der zu dieser Untersuchung geführt hat, ist nicht ganz einwandsfrei. Verf. leitet auf etwas umständlichem Wege eine Formel für die Polarisation an der Kathode ab, die dasselbe zeigen soll, was man aus der Nernstschen Formel direkt ersehen kann, nämlich dass die elektromotorische Kraft eines Metalles gegen eine Lösung unendlich sein würde, wenn keine Ionen des Metalles in der Lösung wären. Verf. leitet daraus ab, dass die kathodische Fällung eines Metalles aus einer Metallsalzlösung nie absolut quantitativ sein kann, was ja nicht zu bezweifeln ist, aber schliesst daraus, dass bei der nach den üblichen Fällungsmethoden erreichten Genauigkeit die mangelhafte Ausfällung des Metalles durch kathodische Verunreinigungen kompensiert sein muss. Diese Verunreinigungen kennen zu lernen, ist Ziel der Arbeit. Verf. bedenkt nicht, dass bei nur wenige Zehntel Volt oberhalb der Zersetzungsspannung liegender Analysenspannung die nach der Formel sich ergebenden Rückbleibsel der Metalle in der Lösung in den meisten Fällen so gering sind, dass sie für in zehntel, höchstens in hundertstel Milligrammen angegebene Analysenresultate völlig in Wegfall kommen, wie eine einfache Ueberschlagsrechnung aus der Nernstschen Formel lehrt. Infolgedessen ist auch der Versuch, die Genauigkeit der Ausfällung in funktionale Beziehung zu der Natur der Metalle zu bringen, als verfehlt zu betrachten, weil eben die theoretische Genauigkeit durch das Experiment auch nicht annähernd erreicht werden kann.

Die vom Verf. durchgeprüften Methoden sind folgende: 1. Silber, Kupfer, Nickel und Zink in Ammoniumsulfat. Die Resultate mit Silber sind nicht sehr gut, die mit Kupfer bei 20° besser, bei 20 bis 40° jedoch schlecht, die für Nickel ziemlich gut, die für Zink unbrauchbar. 2. Die Ammoniumoxalat-Methode ergab für Kupfer, Nickel, Eisen und Zink in den meisten Fällen ziemlich gute Resultate. 3. Die Versuche, Mangan als Superoxyd abzuscheiden (die Formulierung des Anodenvorganges scheint dem Ref. nicht ganz einwandsfrei), scheiterten, was der Verf. auf die Schwierigkeiten bei der Ueberführung des MnO_2 in Mn_3O_4 durch Glühen zurückführt, was aber nach Angabe anderer Autoren äusserst leicht gelingt. 4. Blei nach derselben Methode gab vorzügliche Resultate (gewogen wurde das Superoxyd). 5. Verf. brauchte zu Eisenbestimmungen 10 bis 11 Stunden, während sie nach Classen, durch andere Autoren bestätigt, in 3 bis 4 Stunden quantitativ ausgeführt werden können. Auch bestreitet Verf. die Anwendbarkeit von mattierten Schalen für Eisenbestimmungen, worin ihm Ref. nach den im Aachener Institut vorliegenden Erfahrungen nicht beistimmen kann.

Am interessantesten ist der Hauptteil der Arbeit, die Bestimmung etwaiger kathodischer Verunreinigungen. Zunächst wurde die Mitausscheidung des Kohlenstoffes bei der Analyse des Eisens untersucht. Avery und Dales waren auf Grund ihrer Elektrolysen (vergl. diese Zeitschrift **6**, 306) zu folgenden Resultaten gekommen: Das nach Classen mit Oxalsäure abgeschiedene *Fe* enthält 0,15 bis 0,5% Kohlenstoff. Das nach E. F. Smith mit Citronensäure abgeschiedene *Fe* enthält 1,2 bis 5% Kohlenstoff. Ferner hatten sie auch in dem mit Metaphosphorsäure abgeschiedenen Eisen Kohlenstoff gefunden, dessen Herkunft aber nicht recht erklärlich ist. Verwer und Groll (ebenda) hatten nachgewiesen, dass die Oxalsäuremethode, richtig angewandt (Spannung!) keinen Kohlenstoff giebt. Bei den grossen Spannungen von Avery und Dales war sehr wahrscheinlich Glycollsäure entstanden, die Kohlenstoff ausscheidet. Verf. fand nun, dass weder das mit Ammoniumoxalat abgeschiedene *Cu*, *Fe*, *Ni*, *Zn*, noch das mit Kaliumoxalat abgeschiedene *Fe* und *Zn* Kohlenstoff enthalten. Bei den Eisenniederschlägen fand sich zwar spurenweise Kohlenstoff, doch ist derselbe dem Umstande zuzuschreiben, dass durch spurenweise Bildung von Eisenhydroxyd Oxalsäure mitgerissen wird. Analysen aus Weinsäure dagegen ergaben mit 0,2 bis 0,5 Amp./qdm und 3,5 bis 4,5 Volt einen etwa 1% Kohlenstoff enthaltenden stahlblauen Eisenniederschlag, aus Citronensäure mit 0,75 Amp./qdm und 3,2 bis 4,5 Volt einen ebenfalls stahlblauen Niederschlag mit 0,6 bis 0,85% Kohlenstoff.

Die Verhältnisse, die hier vorliegen, werden jedoch durch einige im Aachener Institut ausgeführte Versuche von Dr. H. Verwer erklärt, deren Mitteilung Herr Verwer dem Ref. mit dankenswerter Zuvorkommenheit gestattete. Er fand, dass aus Ammoniumoxalat unterhalb 4,1 Volt kohlenstofffreie, oberhalb dieser Spannung kohlenstoffhaltige Niederschläge erhalten wurden, im letzteren Falle

oft so, dass nach Herauslösung des Eisens ein dem Coehnschen Kohlenstoffniederschlage ähnlicher Ueberzug von Kohle auf der Platinschale blieb. Vorher hatte Verwer gefunden, dass bei Aufnahme von kathodischen Zersetzungskurven an derselben Stelle, also bei 4,1 Volt, ein unzweifelhafter Knick in der Kurve Stromstärke-Spannung auftritt. Hiermit fallen die Betrachtungen Goekes über die Entstehungsweisen des Kohlenstoffs in sich zusammen, besonders aber der Schluss, dass der Kohlenstoff seine Entstehung einem Verbrennungsvorgang an der Anode verdankt.

Aus Cyankalilösungen erhielt Verf. mit Silber, Quecksilber und Cadmium gute Resultate, sehr schlechte dagegen bei der Trennung von Quecksilber und Kupfer, da hierbei entweder Kupfer mit ausgeschieden, oder Quecksilber nicht vollständig gefällt wurde, wenn die Vorschriften von Smith und Freudenberg befolgt wurden. Worauf diese Abweichung gegen die Angaben dieser Autoren beruhen, lässt sich nicht feststellen. Erst bei etwa 0,24 Amp./qdm wurden gute Resultate erzielt. Kohlenstoff fand sich zwar in den Niederschlägen, aber in so minimaler Menge, dass die Versuchsfehler der Bestimmungsmethoden kaum überschritten wurden.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den Elektrolysen aus Phosphorsäure und Sulfidlösungen, nur dass man hier weiss, dass Phosphor und Schwefel an der Kathode durch Reduktion aus den Sauerstoff-Phosphorverbindungen und Sauerstoff-Schwefelverbindungen ausgeschieden werden können. Man kann also von vorneherein sagen, dass aus sulfidischen Lösungen, wo Schwefel nicht mit Sauerstoff verbunden ist, an der Kathode kein Schwefel mit ausfällt, aus phosphorsäure- und schwefelsauerstoffhaltigen Lösungen dagegen Phosphor, resp. Schwefel durch Reduktion entsteht. Diesen Schluss hat Verf. nicht gezogen, doch wird er durch seine Versuche bestätigt. Eisenlösungen ergeben in pyrophosphorsaurem Natron bei 2,5 bis 3 Volt und 0,6 Amp./qdm in 12 Stunden einen Eisenniederschlag mit 0,11 bis 0,16 % Phosphor, Nickellösungen mit 0,9 Amp./qdm 3 bis 3,4 Volt in $3\frac{1}{2}$ Stunden 0,13 bis 0,14 % *P*. Eisenlösungen in metaphosphorsaurem Natron mit 2,5 bis 3 Volt und 0,6 Amp./qdm in 12 bis 13 Stunden 0,14 bis 0,26 % *P*, Kupfersalz in Orthophosphorsäure bei 0,6 Amp./qdm, 2 bis 3 Volt in 4 Stunden 0,21 bis 0,265 % *P*. Bei Metaphosphorsäure waren die Niederschläge im allgemeinen zu leicht, also die Analyse war unvollständig, in Orthophosphorsäure dagegen zu schwer.

Die Classensche Sulfidmethode für die Ausfällung des Zinns und Antimons gab sehr gute Resultate, und, wie oben bemerkt, keinen Schwefelgehalt. Die ebenfalls von Classen angegebene Trennung der beiden Metalle gab zwar bessere Resultate, als die chemischen Methoden, aber es konnte die Mitausscheidung des Zinns nicht immer vermieden werden. Diese Erfahrung stimmt nicht mit denen anderer Autoren überein, vergl. z. B. Piloti, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **27**, 240 (1894).

Was nun den Vorgang bei der Antimonfällung aus der Schwefelnatrium-Antimonlösung anlangt, so ist von Ost und Klapprot (s. diese Zeitschr. **7**, S. 376) nachgewiesen worden, dass dieselbe sekundär erfolgt, da das Antimon im komplexen Anion sich befindet. Die von Ost und Klapprot im Eingange ihrer Arbeit betonte Schwierigkeit, dass während der Elektrolyse mit dem zunehmenden Gehalt an Natriumpolysulfid die Badspannung sinkt und bei nicht rechtzeitiger Unterbrechung das Antimon durch das zur Kathode wandernde Polysulfid wieder aufgelöst wird, mag ein nochmaliges Eingehen auf diese Frage rechtfertigen Ref. hat sich im Aachener Institut für Elektrochemie nach den Erfahrungen bei der analytischen Bestimmung des Antimons erkundigt und erfahren, dass die Bestimmung durchaus keine Schwierigkeit macht, wenn die Bedingungen, die für die Methode ausgearbeitet sind, strenge innegehalten werden; ferner haben Versuche im grossen (Ausscheidung von über 2 kg), die Borchers in seiner Metallurgie beschreibt, ebenfalls auf etwa $\frac{1}{4}$ % genaue Ausfällungen ergeben. Lässt man aber die Elektrolyse zu lange gehen, so bildet sich, wie Ost und Klapprot ebenfalls fanden, Polysulfid, das einen Teil des Antimons wieder auflöst. Die Angabe Scheurer-Kestners (dies. Zeitschr. **4**, 215, 1897), dass bei der Elektrolyse des Natriumsulfids weder Schwefel auftritt, noch Hyposulfit gebildet wird, ist jedenfalls unrichtig; es scheidet sich anodisch Schwefel aus, und durch Einwirkung von Schwefel auf Alkalihydroxyde entsteht auch ohne Strom stets Polysulfid und Thiosulfat gleichzeitig, wie auch durch Einwirkung der Luft auf Schwefelalkalien, also auch von etwa anodisch ausgeschiedenem Sauerstoff. Uebrigens haben Ost und Klapprot, wenn anders Ref. ihre Arbeit richtig aufgefasst hat, mit der Anwendung des Diaphragmas auch kaum eine Verbesserung der Methode angestrebt, denn die Anwendung eines Diaphragmas ist für elektroanalytische Methoden so weit wie irgend möglich zu vermeiden, sondern sie haben nur die Vorgänge bei der Elektrolyse gesondert an der Anode und Kathode klarzustellen gesucht.

Bei dieser Gelegenheit möchte Ref. bemerken, dass er mit dem Referat von S. 376 nicht etwa einen Vorwurf gegen die Verfasser der elektroanalytischen Bücher hat aussprechen wollen, was er durch den Wortlaut: „In den wenigsten Fällen aber sagen ‚konnte'“, zum Ausdruck gebracht zu haben glaubt. In dem Referat ist



aber auch von ganz Unbeteiligten ein solcher Vorwurf gefunden worden. Natürlich kann man den Verff. der elektroanalytischen Bücher keinen Vorwurf daraus machen, dass unsere Kenntnisse über elektrochemische Vorgänge bei der Erklärung ganz einfacher und häufig wiederkehrender Erscheinungen oft schon völlig versagen, wie z. B. die Einwirkung der Art der Ausscheidung der Metalle, ob primär oder sekundär, auf Struktur des Niederschlages u. a. m., noch gänzlich unerklärt ist.

Betreffend die Frage des Aequivalentgewichtes des Antimons bei seiner Ausscheidung aus der oben erwähnten Lösung, ob $^1/_3$ *Sb* oder $^1/_5$ *Sb*, haben Ost und Klapprot zu Gunsten der letzteren Zahl aus ihren Versuchen Schlüsse gezogen. Nach den Versuchen von Borchers (Elektrometallurgie, 2. Aufl. S. 335) ist aber auf das Verhältnis: Sauerstoff: Antimon = 3 : 2 zu schliessen, so dass in dem Falle die Ausfällung des Antimons als $^1/_3$ *Sb* wahrscheinlich gemacht wird. H. D.

METALLE.

Physikalisch-chemische Studien am Zinn. Zweite Mitteilung. E. Cohen. Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 57—62 (1900). Ein Banca-Zinnblock von etwa $^1/_2$ kg wurde mit grauem Zinn geimpft und dann in Berührung mit Pinksalz drei Wochen einer Temperatur von -5^0 ausgesetzt. Die mitgeteilte Photographie zeigt, dass das Stück über und über mit Warzen von grauem Zinn besät ist und nur einzelne Stellen ihre ursprüngliche silberweisse Farbe behalten haben. (Vergl. diese Zeitschr. **7**, S. 207.) H. D.

Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre von H. W. Bakhuis Roozeboom (Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 437—487, 1900). Auf Grund der neuesten Versuche über die Eisen-Kohlegemische wird in der vorliegenden Arbeit an der Hand der Phasenlehre, speziell der Erkenntnis über Bildung und Umwandlung von Mischkrystallen, der Versuch gemacht, die einzelnen Vorgänge, die sich bei der raschen oder langsamen Abkühlung dieser Legierungen von der Schmelztemperatur bis zur gewöhnlichen abspielen, zu einem einheitlichen Bilde zusammenzufassen.

Erstarrungserscheinungen der flüssigen Gemische.

Die Eisen-Kohlegemische müssen, wie alle übrigen Legierungen, als Lösungen eines Metalles in einem anderen aufgefasst werden. Die Erstarrung ihrer Schmelzen vollzieht sich daher nach denselben Gesetzen, wie die der geschmolzenen Legierungen. Aus Schmelzen von Kohlegehalt bis höchstens 4,3 % findet mit sinkender Temperatur eine graduelle Abscheidung zwar nicht von reinem Eisen, sondern von Mischkrystallen aus Eisen und Kohle, dem sogen. Martensit[1]), statt, aus Schmelzen mit höherem *C*-Gehalt (6,6 % ist die höchste beobachtete Konzentration desselben) eine solche von Kohle als Graphit. Bei 1130° und einer Zusammensetzung von 4,3 % Kohle der flüssigen Legierung — der des eutektischen Punktes — erstarrt das Ganze zu der eutektischen Legierung von Martensit und Graphit.

Die Martensit-Abscheidung mit sinkender Temperatur verläuft aber nicht in allen Schmelzen von 0 bis 4,3 % *C* in derselben Weise. In Schmelzen von 0 bis 2 % *C* erfolgt über ein gewisses Temperaturintervall hin eine graduelle Abscheidung von Mischkrystallen, deren Zusammensetzung sich in demselben Sinne ändert, wie die der restierenden Schmelze durch ihr Auskrystallisieren. Dennoch wird aus solchen Schmelzen homogener Martensit als Endprodukt der Erstarrung erhalten. Da es sich um eine feste Lösung handelt, so müssen sich die zuerst ausgeschiedenen Krystalle mit den später gebildeten zu solchen von einheitlicher Zusammensetzung umsetzen; doch sind hier Verzögerungserscheinungen nicht ausgeschlossen. In Schmelzen von 2 bis 4,3 % *C* erfolgt zuerst mit sinkender Temperatur ebenfalls eine graduelle Abscheidung von Martensit. Ist aber dadurch die Mutterlauge bis auf 4,3 % *C* angereichert, so erstarrt sie bei 1130° zu eutektischem Gemisch aus unter sich und mit den zuerst abgeschiedenen gleichen Martensitkrystallen von 2 % *C*-Gehalt und Graphit.

Der *C*-Gehalt des Martensits wächst zwar im Moment der Abscheidung mit der zunehmenden *C*-Konzentration der restirenden Schmelze, doch gleicht sich durch Diffusion bei so hohen Temperaturen offenbar schnell der Martensit-*C*-Gehalt aus und ergiebt ein gleichmässiges Produkt von 2 % *C*. Schmelzen bis zu solchem *C*-Gehalt erstarren also lediglich zu homogenen Martensitkrystallen, Schmelzen bis 4,3 % *C* liefern ein Gerüst von Martensit, ausgefüllt von eutektischer Legierung (Martensit + Graphit = 4,3 % *C*). Schmelzen von über 4,3 % *C* geben ein Graphitgerüst mit eingelagerter eutektischer Legierung.

Umwandlungen der festen Legierungen zwischen 1130 und 690°.

A. In Legierungen über 2 % *C*. Der bei der eutektischen Temperatur von 1130° mit 2 %

1) Dieser enthält das Eisen in der γ-Modifikation, in der es nach Osmond bis 890° stabil ist. Unterhalb 890° verwandelt sich γ-Eisen unter deutlicher Wärmeabgabe in β-Eisen, welches im Gegensatz zum ersteren wenig oder gar keine Kohle zu lösen vermag. γ- und β-Eisen sind unmagnetisch. Unter 770° geht β-Eisen in die magnetische Modifikation α-Eisen über.



Kohlenstoff gesättigte Martensit verliert bei sinkender Temperatur an Lösungsvermögen für Kohlenstoff und scheidet die „Temperkohle" ab. Unterhalb 1000°, woselbst der Martensit noch 1,8 % *C* enthält, entsteht aus

Martensit (1,8 % *G*) + Graphit → Fe_3C (Carbid oder Cementit 6,67 % *C*).

Bei 1000° ist also Martensit von 1,8 % *C*-Gehalt im Gleichgewicht mit Cementit und in Bezug auf diesen gesättigt. Bei sinkender Temperatur aber ändert sich dieser Gleichgewichtszustand in dem Sinne, dass fortschreitend aus der festen Lösung, dem Martensit, Cementit abgeschieden wird, ganz ebenso wie unterhalb 1130° aus dem Martensit in Berührung mit Graphit Kohle abgeschieden wurde. Nur ist die Kurve der Cementitabscheidung aus Martensit experimentell

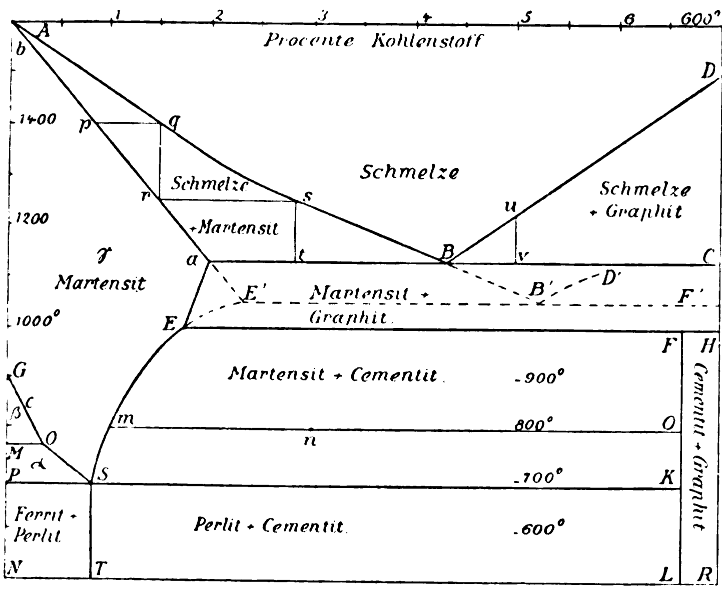


Fig. 190.

bestimmt, während für die Graphitabscheidung aus Martensit nur Anhaltspunkte existieren. Durch die fortschreitende Cementitabsonderung wird die feste Lösung dauernd kohleärmer. Bei einem Gehalt von weniger als 0,85 % *C*, und der Temperatur 690° beginnt die Abscheidung der anderen Komponente des Martensits, nämlich des Eisens. Diese Temperatur ist also der eutektische Punkt der festen Lösung Martensit. Unterhalb dieses Punktes verwandelt sich demgemäss sämtlicher Martensit in das eutektische Gemisch α-Eisen + Cementit. Diese bei langsamer Abkühlung entstehenden stabilen Zustände werden bei schneller Abkühlung nicht erreicht, sondern es tritt z. B. statt der Graphitausscheidung aus Martensit sofort Cementit (weisses Gusseisen) auf, und ähnlich andere Verzögerungserscheinungen.

B. In Legierungen von 2 bis 0 % C. Legierungen von 2 bis 0,85 % *C* bilden bei langsamer Kühlung bis zu 690° Cementit. Unterhalb dieser eutektischen Temperatur zerlegt sich auch in der homogenen Martensitphase der noch vorhandene Martensit in das eutektische Gemisch von α-Eisen (Ferrit) + Cementit. In Martensit mit weniger als 0,85 % *C* findet dagegen Abscheidung von Eisen statt, in solchem von von 0 bis 0,35 % *C* bei 890° eine graduelle Ausscheidung von β-Eisen, welches bei 770° in α-Eisen übergeht, während die übrig gebliebenen γ-Mischkrystalle weiterhin α-Eisen abscheiden. Martensit von 0,35 bis 0,85 % *C* bleibt bis zu 770° als γ-Mischkrystalle bestehen. Bis zu 690° scheidet er α-Eisen ab. Unterhalb 690° gehen in allen Martensitmischungen, von 0 bis 0,85 % *C* die noch restierenden γ-Martensitkrystalle quantitativ in das eutektische Gemisch von α-Eisen + Cementit, den sogen. Perlit über.

Bei rascher Abkühlung von höheren Temperaturen als die der Umwandlungspunkte können in den Legierungen von 2 bis 0 % *C* alle diese Umwandlungen aus- und die γ-Martensitkrystalle als solche erhalten bleiben (Härten des Stahles).

Eine durch das vorliegende Versuchsmaterial nicht ausgeschlossene andere Auffassung der Umwandlungserscheinungen in Martensit von 0 bis 0,85 % *C* beruht auf der Voraussetzung, dass auch β- und α-Eisen ein gewisses, wenn auch geringes Lösungsvermögen für Kohlenstoff besitzt.

Ferner macht Verf. den Versuch, die übrigen bekannten Strukturelemente, speziell den Austenit, im System unterzubringen.

Eine Uebersicht über die einzelnen Phasen und ihre Komplexe ergiebt, dass innerhalb der betrachteten Temperatur- und Kohlenstoff-Konzentrationsgrenzen zwei, bezw. drei divariante, acht, bezw. zehn monovariante und vier, bezw. sechs invariante Systeme vorhanden sind. Da es sich um Systeme zweier Komponenten handelt und alle Vorgänge sich bei atmosphärischem Druck vollziehen, so müssen wir die ersten Systeme erwarten, wenn nur eine Phase vorliegt, die zweiten, wenn zwei Phasen, und die letzteren, wenn drei Phasen koëxistieren, was aus dem Diagramm im Original bequem zu ersehen ist.

Bezüglich der übrigen Betrachtungen über den Molekularzustand des Kohlenstoffes in der Schmelze, sowie über die Diffusionsversuche von Kohle in Eisen sei auf das beistehende Diagramm (Fig. 190) verwiesen. R. A.



SPRECHSAAL.

Antwort an Herrn Professor Foerster.

Herr Professor Foerster verwirft in Nr. 31 dieser Zeitschrift mein kürzlich angegebenes Verfahren der Bestimmung des Alkaligehaltes bei Gegenwart von Hypochloriten, Chloraten und Chromaten in Bäderlaugen, indem er die Reduktionsmethode mit neutralem Thiosulfat für unbrauchbar erklärt.

Was die Verwendung von Thiosulfaten anbetrifft, so ist zu bemerken, dass das zweite Schwefelatom kaum, wie es Foerster annimmt, dabei zu Schwefelsäure oxydiert wird, indem bei Zusatz von Thiosulfat eine merkliche Trübung der Lösung eintritt. Allerdings ist es richtig, dass sich neutrales Wasserstoffsuperoxyd zu dieser Bestimmung besser als das letztere eignet.

Der Vorschlag Foersters, Wasserstoffsuperoxyd zur Reduktion der Hypochlorite anzuwenden, stösst insofern auf Schwierigkeiten, als dieses nie neutral im Handel vorkommt und in neutraler Lösung auch nicht haltbar ist. Uebrigens hat Foerster Wasserstoffsuperoxyd gar nicht zur Bestimmung der Alkalität, sondern zur Bestimmung von unterchloriger Säure neben ihren Salzen verwendet und durch Auffangen und Messen des entwickelten Sauerstoffs seine Resultate erhalten. Die Methode, Wasserstoffsuperoxyd zur Reduktion von Hypochloriten anzuwenden, ist bekanntlich nicht von Foerster und Jorre zuerst nachgewiesen, wie es aus der Berichtigung hervorgehen konnte, sondern stammt, wie in der oben bemerkten Publikation auch richtig angegeben ist, von Lunge her.

Darmstadt, 10. Februar 1901.

Hermann von Huber.

Gegenantwort an Herrn von Huber.

Auf die vorstehenden, mir von der Redaktion gütigst zur Einsicht gesandten Bemerkungen des Herrn von Huber antworte ich folgendes:

Meine das Thiosulfat betreffende, von Herrn von Huber angezweifelte Angabe wird durch den Versuch bestätigt, dass eine Lösung von unterchloriger Säure nach Reduktion mit Thiosulfat eine um 20% zu hohe Acidität gegenüber dem mit Wasserstoffsuperoxyd in Uebereinstimmung mit ihrem Hypochloritsauerstoff-Gehalt ermittelten Werte ergab, eine Abweichung, welche von der Bildung von freier Schwefelsäure herrührt. In alkalischer Lösung verhält sich Thiosulfat gegen Hypochlorit ganz anders, indem es viel Alkali frei macht; vielleicht ist der Vorgang demjenigen zwischen Thiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd analog (vergl. Nabl, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1900, S. 3093 und 3554).

Ich muss daher meine Behauptung durchaus aufrecht erhalten, dass als Reduktionsmittel für Hypochloritsauerstoff das Wasserstoffsuperoxyd weder durch Natriumthiosulfat, noch durch Natriumsulfit ersetzt werden kann, wenn man feinere alkalimetrische oder acidimetrische Bestimmungen nach der Reduktion in der Lösung ausführen will. Dass man hierbei das Wasserstoffsuperoxyd vor jeder Messung zu neutralisieren hat, ist selbstverständlich und stets betont worden; das Verfahren ist durch zahlreiche Messungen als zuverlässig erprobt und bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten.

Da ich in meiner „Berichtigung" auf nichts als die vorstehenden Erfahrungen hingewiesen habe, so erledigen sich hiermit auch die weiteren Bemerkungen mehr formeller Natur, die Herr von Huber in seiner Antwort gegen mich ausgesprochen hat, und zu denen weder in meiner „Berichtigung", noch in der Arbeit von Jorre und mir irgend eine Veranlassung vorlag. Herr von Huber hätte sehr leicht in unserer Mitteilung selbst finden können, dass wir die Sauerstoffmessung ausgesprochenermaassen nur zur Kontrolle ausführten und mit unseren Versuchen nur beweisen wollten, dass die Umsetzung zwischen unterchloriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd genau so glatt verläuft, wie es Lunge für Hypochlorit bei Gegenwart von Alkali dargethan hatte.

Dresden, 16. Februar 1901. F. Foerster.

Die Redaktion glaubt hiermit die Sachlage geklärt und die Diskussion deshalb abschliessen zu dürfen.

GESCHÄFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Erste Schweizer Fabrik für elektrische Heiz-Apparate, vorm. Grimm & Cie., Waedensweil, zeigt neu konstruierte Heizkörper und Rheostaten an, bei denen das Widerstandsmaterial in feuerfeste Isoliermasse eingebettet und um beides Metall gegossen ist.

Geschäftsbericht der Accumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft, Berlin, betreffend die Geschäftsperiode vom 1. Juli 1899 bis 30. Juni 1900.

Elektrischer Betrieb in Webereien. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin.

NEUE BÜCHER.

Prime nozioni fondamentali di Elettrochimica. A. Cossa. In Manuali Hoepli. Milano 1901. VIII u. 113 Seiten.

Das kleine Büchlein giebt in sehr kurzer, aber durchaus moderner und korrekter Darstellung die Hauptanschauungen der heutigen Elektrochemie wieder. Die fünf Hauptteile behandeln: die elektrische Energie; Elektrolyse; osmotische Theorie der Kette; Energetik der Kette; Anwendungen der Elektrolyse. Als einzige



unzutreffende Darlegung ist dem Referenten die über die Abscheidung des Silbers aus Silbercyankalium aufgefallen, die als sekundäre Reaktion aufgefasst wird. Diese Einzelheit hindert jedoch nicht, das Werkchen für seinen Zweck zur Einführung in grössere Bücher als vorzüglich geeignet, angelegentlich zu empfehlen.

R. A.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von Prof. Dr. Max Le Blanc. Zweite vermehrte Auflage. Leipzig, Verlag von Oskar Leiner, 1900.

Unter den kurzgefassten Lehrbüchern der Elektrochemie nimmt dasjenige von Le Blanc ohne Zweifel den ersten Platz ein. Den Lesern dieser Zeitschrift ist das Werk aus der im Jahre 1895 erschienenen ersten Auflage allgemein bekannt, so dass wir von einer eingehenderen Besprechung des Inhaltes und seiner Anordnung absehen können. Der Herr Verfasser hat sich in dieser Auflage, um die angestrebte Einheitlichkeit in der Bezeichnungsweise zu fördern, an die von Kohlrausch und Holborn in ihrem Buche über das Leitvermögen der Elektrolyte gegebenen Benennungen angeschlossen und auch Kohlrauschs Tabellen über die Ueberführungszahlen aufgenommen. Zur Erleichterung von Rechnungen sind die häufiger benutzten Werte der per Ampèresekunde und Ampèrestunde elektrolytisch ausgeschiedenen Stoffmengen ebenfalls in Tabellenform dem Buche beigefügt worden. Dass auch diese Neuauflage sich der gleichen Anerkennung, wie die erste, erfreuen wird, bedarf keines besonderen Wunsches; der Wert des Arbeit spricht genügend für sich selbst.

B.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 115. **Versuch über die Hygrometrie.** 1. Heft. Von Horace Benedicte de Saussure, Neuchatel, 1783. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, 1900. Preis 2,60 Mk.

Dieser Band enthält die Arbeiten des bekannten Geologen Saussure über das von ihm erfundene Hygrometer, Arbeiten, deren auf diesem Gebiete bahnbrechender Wert am besten durch die Worte Cuviers: „c'est un des plus beaux ouvrages, dont la science se soit enrichie à la fin du dix huitième siècle" gekennzeichnet wird.

H. D.

BERICHTIGUNG.

In der Abhandlung von Dr. Jordis, S. 470, Sp. 1, Zeile 17 v. u. ist zu korrigieren 6 qmm in (6 mm)².

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung 1901 soll vom 17. bis 20. April in Freiburg i. B. stattfinden. Die Anmeldung von Vorträgen wird möglichst zeitig erbeten.

Die Versendung der Zeitschrift geschieht fortan offen ohne Streifband und ohne besondere Adresse, also wie bei Tageszeitungen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 792. Vogelsang, Alfred, Ingenieur, Dresden.
„ 793. Elektrometallurgie, Ges. m. b. H. (Vertreter Dr. Fritz v. Liebermann), Berlin S., Alexandrinenstrasse 95/96.
„ 794. Melville, John, Mitau, Grosse Strasse 16.
„ 795. Demengeon, A., Chemiker, La Praz bei Modane (Savoye).
„ 796. Bauer, E., stud. chem., Nancy, Inst. chim. de l'univers.
„ 797. Just, Gerhard, Karlsruhe, Bismarckstr. 16.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 14. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 737. Tepelmann, B., Verlagsbuchhändler, in Firma Vieweg & Sohn, Braunschweig; durch G. Bodländer.

Adressenänderungen.

Nr. 566. Günther, jetzt: Aachen, Templergraben 62.
„ 733. Zoehls, jetzt: Bück, Soproner Comitat, Ungarn.
„ 741. Silbermann, jetzt: Dr. phil.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 36. 7. März 1901. VII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber die Basis der Atomgewichte. Zu der wichtigen und viel erörterten Frage über die Basis der Atomgewichtszahlen hat die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft in ihrer Hauptversammlung in Zürich sich einstimmig für die Wahl von $O = 16{,}000$ erklärt: Währenddessen cirkulierte bei den Universitätslehrern Deutschlands ein Rundschreiben der Herren Bredt-Aachen, Erdmann-Halle, F. Fischer-Göttingen, Volhard-Halle, Winkler-Freiberg, Wislicenus-Leipzig, welche, für $H = 1{,}000$ eintretend, eine allgemeine Aeusserung in dieser Frage forderten. Das Ergebnis dieser Umfrage wird soeben in der „Zeitschrift für angewandte Chemie" **14**, 182 (1901) mitgeteilt und ergab von 104 Antworten fünf unbestimmte, und nur 19 für $O = 16{,}000$, die übrigen für $H = 1{,}000$. Hiernach würde das Ergebnis für die von unserer Gesellschaft gewählte Grundzahl höchst bedauerlich aussehen. Man muss aber anderseits bedenken, dass die angefragten Universitätslehrer für diese internationale Angelegenheit doch nicht allein maassgebend sein können, abgesehen davon, dass die Auswahl, was aus der Anführung nur eines Physikers hervorzugehen scheint, nicht ganz unparteiisch gewesen sein dürfte. Und wenn man allen Chemikern, wie wohl billig, annähernd gleiches Recht darin zugestehen will, so darf zum mindesten auch die Abstimmung unserer Gesellschaft nicht übergangen werden, wenn man überhaupt die Sache nach Stimmenmehrheit entscheiden will. Fasst man demnach die Stimmenzahl der Züricher Abstimmung mit der auf das Cirkular erfolgten zusammen, so würde dadurch sofort die Wagschale zu Gunsten von $O = 16$ ausschlagen.

Ueber die Gründe für und gegen sind bereits in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft **31**, 2761 und **33**, 1847, eingehend Erörterungen der Atomgewichts-Kommission und der von ihr befragten internationalen Sachverständigen mitgeteilt worden, die eine grosse Majorität für $O = 16$ ergaben. Betrachtet man sich die Gründe der konservativen Partei $H = 1$ näher, wie dies in trefflicher Weise in einer neuen Abhandlung von B. Brauner (Zeitschr. für anorgan. Chemie **26**, 186, 1901) geschehen ist, so kann man sich, obwohl die Unparteilichkeit hier auszuschliessen fast unmöglich ist, doch kaum der Ansicht verschliessen, dass die Wasserstoff-Partei nicht mit sachlichen Gründen, sondern mit Antipathieen operiert, gegen die also durch sachliche Diskussionen nichts auszurichten ist. Phrasen, wie die, dass „in den lichtvollen Aufbau des Volumgesetzes der Wertigkeitslehre kein Schatten von Unklarheit eindringen solle", oder wie die pathetische Aeusserung von Lassar-Cohn, dass die glänzenden Errungenschaften der organischen Chemie, wie die Indigo- und Zucker-Synthesen, auf dem Boden von $H = 1$ erwachsen seien, dürften doch nicht ernsthaft als Gegengründe gegen die Wahl von $O = 16$ genommen werden, denn die Autoren dieser Aussprüche würden in arge Verlegenheit geraten, wenn sie diese durch exakte Beweisführung vertreten sollten! Man bedenke hierfür z. B. die Thatsache, dass der Wasserstoff-Prozentgehalt im Zucker einerseits nach der bis vor kurzem üblichen Atomgewichtstabelle ($C = 12$, $H = 1$, $O = 16$, resp. 15,96) sich zu 6,43, resp. 6,44% ergiebt, während nach dem neuerdings festgelegten Verhältnis $H : O$ die richtige Zahl 6,49% ist. Glücklicherweise ist ja die glänzende Zucker-Synthese durch diese Unexaktheit nicht in Gefahr geraten, die übrigens von der Wahl der Grundzahl ganz unabhängig bestehen bleibt. Was die angeblichen didaktischen Schwierigkeiten eines Abweichens von $H = 1$ betrifft, so ist doch höchst verwunderlich zu sehen, dass die Anhänger der didaktischen Einheit sich auch nicht an den neuerdings so ausführlich erforschten Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen stossen, und das Gay-Lussacsche Volumgesetz ihren Schülern auch nicht mit der vollkommenen Exaktheit vortragen werden, was Brauner sehr zutreffend in seiner höchst lesenswerten Abhandlung hervorhebt, von der ein kurzer Auszug leider kein richtiges Bild über die Diskussion geben kann. Auch Küster äussert sich in der „Zeitschrift für anorganische Chemie" **25**, 341, über die Frage und kommt natürlich auch zu einem gleichen Urteile über den Wert der Wasserstoffeinheit. Dem Referenten ist es an sich ganz unerfindlich, wie überhaupt die Grundlage der Wasserstoffeinheit so warme Fürsprecher finden kann. Denn erstens erscheint es schon von didaktischer Wichtigkeit, hervorzuheben, dass die Atomgewichtszahlen überhaupt nur relative Werte darstellen, für die prinzipiell eine jede willkürlich gewählte Grundzahl absolut gleichwertig ist. Die alte Grundlage der Wasserstoffeinheit gegenüber der früheren Einheit von $O = 100$ ist doch lediglich dem praktischen Bedürfnis entsprungen, kleinere und handlichere

Zahlen zu erlangen, ohne doch in die gebrochenen Zahlen zu kommen, wofür also sich das leichteste Element als Bezugsmaass empfahl. Wenn man nunmehr diese Einheit noch weiter in dem Sinne variiert, dass die relativen Atomgewichtszahlen bezüglich ihrer Dezimalen noch bequemere Formen annehmen, was durch die Wahl von $O = 16$ geschieht, so ist nicht einzusehen, weshalb irgend welche prinzipielle Bedenken dieser Wahl entgegenstehen sollten; ganz abgesehen von allen Gründen der exakten, messenden Wissenschaft, die noch ausserdem für $O = 16$ sprechen. Man muss ferner bedenken, dass es ein Selbstbetrug der Wasserstoff-Konservativen ist, wenn sie in Zukunft mit $H = 1$ und $O = 15{,}88$ rechnen und dies als ein Beharren in ihren früheren Gepflogenheiten betrachten; denn die Wasserstoff-Gehaltsangaben in den organischen Analysen — für die organische Chemie kommt ja dies am meisten in Betracht — werden durch den Uebergang zu irgend einer der neuen richtigen Atomgewichtszählungen stets um ca. 0,8 % geändert; hier ist also ein Beharren beim Hergebrachten überhaupt ausgeschlossen; für die Molekulargewichte giebt dagegen $H = 1{,}000$ von den früher gebrauchten Zahlen grosse Abweichungen, während das System $O = 16{,}000$ sie so gut wie unverändert lässt.

Soeben erschien nun als Beilage zu den „Berichten" die **Tabelle der Atomgewichte**, aufgestellt von der Atomgewichts-Kommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1901. — Es sind zwei Tabellen herausgegeben worden, die Tabelle der Internationalen Atomgewichte mit der Grundlage $O = 16$ und die der Didaktischen Atomgewichte mit $H = 1$. Die Kommission schlägt vor, für alle physikalisch-chemischen Konstanten und überhaupt alle anderen Fälle, in denen es auf die absoluten Werte der Atomgewichte, oder mit anderen Worten, auf den Bezugswert ankommt, ausschliesslich und stillschweigend die internationalen Atomgewichte zu benutzen. Für gewichtsanalytische und präparative Zwecke (Titerstellung) leisten natürlich beide Tabellen dieselben Dienste, Konsequenz vorausgesetzt, doch wird vorgeschlagen, bei Benutzung von $H = 1$ dies ausdrücklich zu bemerken. Wenn man auch das Auskunftsmittel, welches die Kommission in der Aufstellung zweier Tabellen getroffen, im Interesse der erstrebten Einheit nicht begrüssen kann, so ist doch anderseits nicht wahrscheinlich, dass die „didaktische" Tabelle sich weiterer Anhängerschaft als der ihrer eifrigsten Vertreter lange erfreuen wird, da gerade die häufigst gebrauchten Zahlen in der didaktischen Zählung sich empfindlich von den bequemen ganzen Zahlen entfernen, die sie in der internationalen Zählung besitzen und die bisher schon längst die üblichen waren, wie folgende Zusammenstellung aus den „Ber. Chem. Ges." **33** zeigt:

	$H = 1$	$O = 16$
C	11,91	12,00
N	13,93	14,04
Na	22,88	23,05
P	30,77	31,0
S	31,83	32,06
Cl	35,18	35,45
Ca	39,7	40
Fe	55,6	56,0
As	74,4	75,0
Br	79,36	79,96
Ag	107,12	107,93
Hg	198,8	200,3

Deshalb genügt es, nur die internationale Tabelle, die sich im wesentlichen mit derjenigen von 1900 deckt, hier wiederzugeben; in ihr sind die neu entdeckten Elemente aufgenommen.

Internationale Atomgewichte.

$O = 16{,}00$ ($H = 1{,}008$)

Aluminium	*Al*	27,1	Neon	*Ne*	20
Antimon	*Sb*	120	Nickel	*Ni*	58,7
Argon	*A*	39,9	Niobium	*Nb*	94
Arsen	*As*	75,0	Osmium	*Os*	191
Baryum	*Ba*	137,4	Palladium	*Pd*	106
Beryllium	*Be*	9,1	Phosphor	*P*	31,0
Blei	*Pb*	206,9	Platin	*Pt*	194,8
Bor	*B*	11	Praseodym	*Pr*	140,5
Brom	*Br*	79,96	Quecksilber	*Hg*	200,3
Cadmium	*Cd*	112,4	Rhodium	*Rh*	103,0
Caesium	*Cs*	133	Rubidium	*Rb*	85,4
Calcium	*Ca*	40	Ruthenium	*Ru*	101,7
Cerium	*Ce*	140	Samarium	*Sa*	150
Chlor	*Cl*	35,45	**Sauerstoff**	***O***	**16,00**
Chrom	*Cr*	52,1	Scandium	*Sc*	44,1
Eisen	*Fe*	56,0	Schwefel	*S*	32,06
Erbium	*Er*	166	Selen	*Se*	79,1
Fluor	*F*	19	Silber	*Ag*	107,93
Gadolinium	*Gd*	156	Silicium	*Si*	28,4
Gallium	*Ga*	70	Stickstoff	*N*	14,04
Germanium	*Ge*	72	Strontium	*Sr*	87,6
Gold	*Au*	197,2	Tantal	*Ta*	183
Helium	*He*	4	Tellur	*Te*	127
Indium	*In*	114	Thallium	*Tl*	204,1
Iridium	*Ir*	193,0	Thorium	*Th*	232,5
Jod	*J*	126,85	Thulium	*Tu*	171
Kalium	*K*	39,15	Titan	*Ti*	48,1
Kobalt	*Co*	59,0	Uran	*U*	239,5
Kohlenstoff	*C*	12,00	Vanadin	*V*	51,2
Krypton	*Kr*	81,8	Wasserstoff	*H*	1,01
Kupfer	*Cu*	63,6	Wismuth	*Bi*	208,5
Lanthan	*La*	138	Wolfram	*W*	184
Lithium	*Li*	7,03	Xenon	*X*	128
Magnesium	*Mg*	24,36	Ytterbium	*Yb*	173
Mangan	*Mn*	55,0	Yttrium	*Y*	89
Molybdän	*Mo*	96,0	Zink	*Zn*	65,4
Natrium	*Na*	23,05	Zinn	*Sn*	118,5
Neodym	*Nd*	143,6	Zirconium	*Zr*	90,7

R. A.

Ueber das Verhalten der Bleisalze in Lösungen. C. L. von Ende. Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 129—167 (1901). Die Konstitution

der Bleisalze in den Lösungen ist zwar schon mehrfach Untersuchungen unterzogen worden, jedoch ohne zu einem sicheren Resultat zu führen. Verf. bestimmte die Beeinflussung der Löslichkeit der Bleihalogene durch gleichionigen Zusatz, die sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes rechnerisch verfolgen lässt. Die Ergebnisse sind folgende. Das Bleichlorid dissociiert nach zwei Formeln, nämlich:

$$1.\ Pb\,Cl_2 = \overset{+}{Pb}\,Cl + \overset{-}{Cl},$$

$$2.\ \overset{+}{Pb}\,Cl = \overset{++}{Pb} + \overset{-}{Cl},$$

von denen die erste Dissociation, die sich ja formell direkt mit der Dissociation der Alkalihalogene vergleichen lässt, auch der Grössenordnung nach sich denselben anreiht. Für die Sättigungskonzentration (38,80 Millimol pro Liter bei 25,2°) ist das $PbCl_2$ zu 93,8% dissociiert, wovon die Dissociation bis zu Blei-Ionen 50,1%, die bis $\overset{+}{Pb}Cl$-Ionen 43,7% beträgt. Hydrolyse scheint bei diesen Konzentrationen keine Rolle zu spielen.

Setzt man Alkalichloride oder Salzsäure hinzu, so sinkt die Löslichkeit (für mittlere Konzentrationen des zugesetzten Stoffes) derart, wie es sich aus dem Massenwirkungsgesetz der Dissociation 1 gegenüber berechnet. Bei höheren Konzentrationen der zugesetzten Halogensalze lagert sich $PbCl_2$ an die Chlor-Ionen derselben an, d. h. es entsteht z. B. bei Kaliumchlorid ein zum Teil nach der Formel

$$K_2\,Pb\,Cl_4 \rightleftarrows 2\,\overset{+}{K} + \overset{--}{Pb\,Cl_4}$$

dissociiertes Salz, bei Zusatz von Salzsäure eine nach der Formel

$$H_2\,Pb\,Cl_4 \rightleftarrows 2\,\overset{+}{H} + \overset{--}{Pb\,Cl_4}$$

dissociierte Säure. H. D.

Unter dem Titel: **Die Elektrizität in den zwei Jahrhunderten XIX und XX** bringt die Electrical World and Engeneer (**37**, 1, 1901) einige zusammenfassende Artikel: Elihu Thomson: Elektrizität im kommenden Jahrhundert; J. Trowbridge: Elektrische Theorieen; A. E. Kennelly: Elektrische Energie direkt aus Kohle; R. A. Fessenden: Licht ohne Wärme; C. Hering: Elektrochemie; A. Treadwell: Die Akkumulatorenbatterie.

Electrical Review, Nr. 2 des 38. Bandes, ist eine der **Geschichte** gewidmete Nummer. Die Nummer enthält eine grosse, aber nicht erschöpfende Anzahl Abbildungen der nennenswertesten Forscher auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre nebst Text.

Auch die **Jahrhundert-Doppel-Nummer** von Feildens Magazin (IV, Nr. 1) bringt eine Reihe sehr eingehender Artikel über den Fortschritt der Industrie im verflossenen Jahrhundert. H. D.

Ueber elektromotorische Kraft durch Magnetisieren. R. Paillot. Comptes rendus **131**, 1194—1195 (1900). Hurmuzesku hat gefunden, dass bis zu einem magnetischen Feld von 7000 c. g. s. Einheiten zwischen zwei Eisenelektroden in saurem Wasser, deren eine in dem magnetischen Feld liegt, die andere unmagnetisiert ist, eine elektromotorische Kraft herrscht (die magnetisierte Elektrode positiv gegen die andere), und dass die Kurve der Abhängigkeit der E. M. K. von der Feldstärke analog der Magnetisierungskurve des Eisens verläuft. Verf. hat den Einfluss stärkerer Felder untersucht; Lösung war Essigsäure, zwei Tropfen in 100 ccm destillierten Wassers, das durch Kochen von Luft befreit war; Temperatur 18°:

H in c. g. s.	E
804	0,0022
1698	0,0040
5000	0,0110
10504	0,0192
17043	0,0272
24500	0,0324
27018	0,0328
28886	0,0330
29510	0,0332
30187	0,0330

Wie hier, so strebt auch die E. M. K. in anderen ähnlichen Fällen einem begrenzten Wert zu. H. D.

Ueber die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren. H. von Oettingen. Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 1—39 (1900). Fügt man zu einer Lösung von Natriumhyposulfit eine Säure, so bleibt die Lösung anfangs klar, um nach gewisser Zeit plötzlich durch Schwefelabscheidung sich zu trüben. Landolt hatte diese Erscheinung auf eine intermediäre Bildung der nur kurze Zeit existenzfähigen unterschwefligen Säure aufgefasst, gemäss der Formel

$$Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,HCl = 2\,Na\,Cl + H_2\,S_2\,O_3$$
$$H_2\,S_2\,O_3 = H_2\,SO_3 + S$$

und hatte bei seinen Untersuchungen keinen Einfluss der Natur der Säure feststellen können. Nach der Dissociationstheorie ist aber anzunehmen, dass die Wasserstoff-Ionen das Wirkende sind

$$\overset{--}{S_2\,O_3} + \overset{+}{H} = \overset{-}{HSO_3} + S,$$

und dann muss der Dissociationszustand der Säuren von Einfluss sein. Man kann die Verzögerung der Schwefelabscheidung als Uebersättigung an gelöstem Schwefel auffassen, die

um so eher ausgelöst wird, je schneller die Grenze der Uebersättigung, die „metastabile Grenze", erreicht wird, und das wird um so früher geschehen, je schneller Schwefel abgespalten wird. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Zeit, die zwischen dem Mischen und der Trübung liegt, von der Wasserstoff-Ionenkonzentration konnte Verf. feststellen, dass sie in gesetzmässiger, und zwar logarithmischer Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der hinzugefügten Säure steht, dass also isohydrische Lösungen gleiche Trübungszeiten geben, und dass nicht nur die Trübungszeit, sondern auch der ganze Verlauf der Zersetzung der Natriumthiosulfat-Lösung eine Funktion der Wasserstoff-Ionenkonzentration ist. H. D.

Die chemische Dynamik der Acetonkondensation. K. Koelichen. Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 129—177 (1900). Die kondensierende Wirkung verdünnter Alkalilösungen auf organische Körper ist eine für die organische Chemie äusserst wichtige Erscheinung. Eine solche Kondensationsreaktion, die wegen der starken Kontraktion, d. h. Aenderung des spezifischen Gewichtes, der Messung bequem zugänglich ist, ist die umkehrbare Reaktion der Kondensation des Acetons zu Diaceton-Alkohol, die ebenso wie die umgekehrte Reaktion, Spaltung des Diaceton-Alkohols zu Aceton durch Alkalien katalytisch beschleunigt wird. Zunächst zeigte sich, dass das Gleichgewicht zwischen Aceton und Diaceton-Alkohol in der Gleichung

$$\frac{C_{\text{Diaceton-Alkohol}}}{C^2_{\text{Aceton}}} = K$$

seinen Ausdruck findet, und dass die Gleichgewichtslage unabhängig von der Menge des anwesenden Katalysatoren ist.

Bei Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des Katalysators zeigte sich für starke Basen, dass die Geschwindigkeits-Koëffizienten sich proportional der Konzentration der katalysierenden Basen ändern, und bei korrespondierenden Konzentrationen verschiedener Basen annähernd gleich sind, d. h. dass die Geschwindigkeit eine Funktion der OH-Ionenkonzentration ist.

Bei den schwachen Basen, von denen Ammoniak, Triäthylamin und Piperidin untersucht wurden, zeigte sich gleiche Reihenfolge in der katalysierenden Wirkung und den Affinitätskoëffizienten, doch deutet der Vergleich mit den stärkeren Basen darauf hin, dass durch die Anwesenheit des Acetons und Diaceton-Alkohols die OH-Ionenkonzentration der schwachen Basen zurückgedrängt wird, d. h. sie wirken schwächer, als ihren Affinitätskoëffizienten entspricht. Leitfähigkeitsmessungen zeigen dasselbe, die schwachen Basen leiten in der Mischung schlechter als in reinem Wasser; auch aus diesen Messungen ist zu schliessen, dass die OH-Ionenkonzentration maassgebend für die Geschwindigkeit der Kondensation und der umgekehrten Reaktion ist. — Umgekehrt kann die Reaktionsgeschwindigkeit als ein Maass der OH-Ionenkonzentration dienen, z. B. zur Messung der Hydrolyse von Salzen aus schwachen Säuren und starken Basen. Benutzt wurde die Methode zur Bestimmung der Hydrolyse des Natriumcarbonats nach der Gleichung

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3,$$

doch waren weder die Konstanten dieser Reaktion sehr konstant, noch auch stimmten die gefundenen Werte mit den von Shields aus Verseifungsmessungen gefundenen überein. Da aber die Neutralsalze ebenfalls einen, und zwar rein individuellen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, so ist diese Methode für die Messung so geringer OH-Ionenkonzentrationen nicht mehr einwandsfrei. H. D.

METALLE.

Ueber Ammoniumamalgam. A. Coehn. Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 430—435 (1900). Elektrolysiert man Ammoniumsalze mit Quecksilber als Kathode, so entsteht ein schaumförmiges Amalgam, das nach Stromöffnung sofort zersetzt wird unter Bildung von Ammoniak und Wasserstoff im Volumverhältnis von 2:1. Die Metallnatur des zu Amalgam gelösten NH_4 suchte Landolt vergeblich dadurch nachzuweisen, dass er es mit Kupfersalzlösungen zusammenbrachte, aus denen es, wie die anderen Alkaliamalgame, Kupfer ausfällen und Kupferamalgam bilden müsste. Die Metallnatur wird aber durch Polarisationsmessungen von Le Blanc wahrscheinlich gemacht, die die Aehnlichkeit des Ammoniumamalgams mit den Alkalimetallen ergaben. Dannenberg (die Versuche sollen demnächst veröffentlicht werden) maass die Zersetzungsspannung an Quecksilberelektroden. Während Wasserstoff an Platin gegen Sauerstoff bei 1,08 entladen wird, findet die Entladung an Quecksilber erst bei 1,52 Volt statt (Ueberspannung; diese Zeitschr. **6**, 37); aus Alkalisalzen liegen die kathodischen Zersetzungspunkte unter 1,52 Volt (Amalgambildung), bei Ammoniumsalzen z. B. bei 1,24. Dies veranlasste Verf., die Landoltschen Versuche zu wiederholen, und zwar bei tieferen Temperaturen, bei 0°, wo das Ammoniumamalgam nicht so schnell zersetzlich ist; das Aufblähen des Quecksilbers findet da nur in sehr geringem Maasse statt. Das durch Elektrolyse bei 0° hergestellte Ammoniumamalgam wurde schnell in ein **Y**-förmiges, mit Kupfersulfat gefülltes Gefäss gegossen, welches am Boden eine eingeschmolzene Platinspitze trug, die mit einer im seitlichen Schenkel

befindlichen Platinplatte kurz geschlossen war. Auf der Platinplatte schlug sich alsbald Kupfer nieder. Kupfer wird aber auch durch Wasserstoff reduziert, und aus der Zersetzung des Amalgams resultiert, wie oben bemerkt, Ammoniak und Wasserstoff. Es gelang aber auch Abscheidung von Zink, die durch Ersatz der Platinplatte durch Gold leicht sichtbar ist, wodurch erwiesen ist, dass die reduzierende Wirkung des Ammoniumamalgams grösser ist als die des Wasserstoffs. — Der Versuch gelingt bei weitem besser, wenn man nicht, wie Verf. es angiebt, das Amalgam direkt in die Kupferlösung giesst, sondern in eine Ammoniumsalzlösung, die von der die Platinplatte enthaltenden Kupferlösung durch ein Diaphragma getrennt wird. Taucht man eine aussen verbundene, aber in der Flüssigkeit örtlich getrennte Kombination von Zink und Platin in eine Kupferlösung, so erscheint nur sehr wenig Kupfer am Platin; das meiste ausgefällte Kupfer scheidet sich als Schwamm direkt auf dem Zink aus. Dass bei einer in eine Säure getauchten Kombination von Zink und Platin der durch die Auflösung des Zinks frei werdende Wasserstoff am Platin und nicht am Zink entwickelt wird, rührt daher, dass sich der Wasserstoff am Zink um mehrere Zehntel Volt schwerer entwickelt, als am Platin (Ueberspannung; siehe Coehn, diese Zeitschr. **6**, 37); dagegen ist anzunehmen, dass Kupfer sich am Quecksilber als Amalgam leichter ausscheidet als am Platin. H. D.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 5. November 1900:

Kernreich & Löffler, Schmelzofen zum Hartlöten. Nr. 19541 vom 2. 5. 00. Kl. 49f.

von Glenck, Kornmann & Co., Offenes Vakuum, insbesondere zur Gewinnung von Kochsalz aus Sole. G. 14064 vom 12. 12. 99. Kl. 89e.

Am 8. November 1900:

Norden & Co., Verfahren zur Herstellung eines Versilberungsmittels. V. 3611 vom 26. 6. 99. Kl. 48b.

Am 15. November 1900:

de Haën, Verfahren zur Gewinnung von chemisch reiner Salzsäure. H. 23944 vom 26. 4. 00. Kl. 12i.

Société Anonyme de Produits chimiques de Droogenbosch, Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit eiserner Säurebehälter gegen den Angriff von Säuren. S. 13190 vom 21. 12. 99. Kl. 48d.

Elmores German & Austro-Hungarian Metal Company, Ltd., Vorrichtung zum Umsteuern der Bewegung hin- und hergehender Teile bei Werkzeugmaschinen. E. 6904 vom 26. 3. 00. Kl. 49b.

van de Stadt, Verfahren zum Löten von Aluminiumteilen miteinander oder mit anderen Metallen. St. 5775 vom 15. 12. 98. Kl. 49f.

Ransons Sugar Process, Limited, Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft mittels Zinnfluorürs. R. 14130 vom 22. 3. 00. Kl. 89d.

Am 19. November 1900:

Hromadnik, Vorrichtung zum Lösen, Auslaugen und Schlämmen fester Körper. H. 24584 vom 11. 9. 00. Kl. 12c.

Jung, Brecher & Kittel, Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse. J. 5637 vom 16. 3. 00. Kl. 39b.

Marks, Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk. M. 16816 vom 29. 5. 99. Kl. 39b.

Müller, Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen. M. 17703 vom 15. 1. 00. Kl. 12e.

Am 22. November 1900:

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Verfahren zur Darstellung des 2,6-Dimethyl-2,5-octdienals (8) aus Methylheptenon. K. 18945 vom 2. 11. 99. Kl. 12o.

Am 26. November 1900:

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von Kalium-Magnesiumcarbonat. S. 13525 vom 4. 4. 00. Kl. 12l.

— Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbonat aus Kalium-Magnesiumcarbonat. S. 13553 vom 12. 4. 00. Kl. 12l.

Am 29. November 1900:

Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerks, Röstofen mit beweglichem Herd und Beheizung durch das Ofengewölbe. G. 14168 vom 27. 1. 00. Kl. 40a.

New Process Coating Company, Verfahren des Abbeizens von eisernen Langkörpern, Blechstreifen und dergl. N. 5101 vom 5. 3. 00. Kl. 48d.

Am 3. Dezember 1900:

Acker, Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. A. 6624 vom 21. 8. 99. Kl. 12l.

Babe & Tricart, Retorte zur Zinkgewinnung. B. 26241 vom 7. 12. 99. Kl. 40a.

von Glenck, Kornmann & Co., Offenes Vakuum, insbesondere zur Gewinnung von Kochsalz aus Sole. G. 14383 vom 10. 4. 00. Kl. 89e.

— Offenes Vakuum, insbesondere zur Gewinnung von Kochsalz aus Sole. G. 14384 vom 10. 4. 00. Kl. 89e.

Am 6. Dezember 1900:

Pataky, Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. P. 11174 vom 22. 12. 99. Kl. 48a.

Am 10. Dezember 1900:

Vogt, Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. V. 3725 vom 9. 11. 99. Kl. 21h.

Vogel, Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. V. 3888 vom 5. 5. 00. Kl. 21h.

Berg, Wolfram und Kupfer enthaltende Aluminiumlegierung. B. 26571 vom 15. 3. 00. Kl. 40b.



Deutsche Magnalium-G. m. b. H., Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. D. 10377 vom 15. 1. 00.

Am 13. Dezember 1900:

Elworthy, Apparat zur Darstellung von Ozon. E. 7013 vom 7. 6. 00. Kl. 12i.

Stanecki, Verfahren zur Herstellung von sehr porösen und steinharten Sammlerplatten. St. 5912 vom 1. 4. 99. Kl. 21b.

Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Verfahren zum Vereinigen metallischer Körper miteinander durch ein mittels Aluminium aus seinen Verbindungen ausgeschiedenes flüssiges Metall. C. 8614 vom 8. 11. 99. Kl. 49f.

Colsman & Co., Verfahren zur Herstellung einer fest haftenden starken und dichten Plattierung auf Aluminium. C. 8466 vom 16. 8. 99. Kl. 49i.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen mit β_1-Amido-α_3-naphthol-β_4-sulfosäure in Endstellung; Zusatz zur Anm. F. 12579. F. 12598 vom 30. 1. 00. Kl. 22a.

Akkumulatoren-Werke Oberspree A.-G., Verfahren zur Herstellung von gerippten Akkumulatorenplatten; Zus. z. Pat. 94654. A. 17556 vom 19. 4. 00. Kl. 49i.

Am 20. Dezember 1900:

Cruickshank, Coleman & Cruickshank, Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege. C. 9047 vom 17. 5. 00. Kl. 40a.

Langhaus, Verfahren zur Metallisierung beliebig gestalteter Unterlagen durch Ueberziehen, bezw. Tränken mit Lösungen von Verbindungen der Platinmetalle und des Goldes. L. 13746 vom 18. 11. 99. Kl. 48b.

Pennellier, Verfahren zur Herstellung plattierter Goldgegenstände. P. 9810 vom 21. 5. 98. Kl. 49i.

Am 24. Dezember 1900:

Chemische Produkten- und Zündkapsel-Fabrik von Alder, Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden. C. 9206 vom 24. 7. 00. Kl. 12k.

Germot, Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei und reinem Silber aus silberhaltigem Bleiglanz durch Scheidung vermittelst Einblasens von Luft in den geschmolzenen Bleiglanz in einen silberhaltigen und einen silberfreien Teil. G. 13968 vom 15. 11. 99. Kl. 40a.

Illinois Reduction Company, Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen durch Behandlung derselben mit freier Säure in Gegenwart von Oxydationsmitteln. J. 5068 vom 17. 1. 99. Kl. 40a.

Petersson, Verhüttung von Arsen, Antimon und Tellur haltenden Schwefelerzen. P. 10814 vom 17. 7. 99. Kl. 40a.

Petersen & Wilhelmi, Verfahren zur Behandlung der bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf dolomitische Erzsulfide entstehenden Laugen. P. 11680 vom 21. 6. 00. Kl. 40a.

Reynolds, Retortenofen zum Schmelzen von Metallen und dergl. R. 14304 vom 23. 5. 00. Kl. 40a.

Am 27. Dezember 1900:

Hopkins, Tiegelschmelzofen. H. 23744 vom 20. 3. 00. Kl. 31a.

Am 31. Dezember 1900:

Jaubert, Verfahren zur direkten Darstellung von Natriumsuperoxyd. J. 5593 vom 17. 2. 00. Kl. 12i.

Patenterteilungen.

Am 12. November 1900:

Rienecker & Schmeisser, Verfahren zur Darstellung von Fluoralkali-, bezw. Kieselfluoralkali-Salzen. Nr. 116848 vom 29. 6. 98. Kl. 12i.

Hartenstein & Weber, Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der bei Hochofenprozessen durch Reduktion der Eisenerze ausgefällten Abfallprodukte. Nr. 116849 vom 5. 1. 98. Kl. 12i.

Swinburne, Behandlung von Schwefelerzen. Nr. 116863 vom 18. 6. 98. Kl. 40a.

Am 19. November 1900:

Boehringer & Söhne, Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern. Nr. 116942 vom 24. 5. 99. Kl. 12q.

Am 26. November 1900:

Eschellmann, Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen aus entfetteten nitrierten Geweben. Nr. 117050 vom 28. 12. 97. Kl. 12h.

Kitsee, Verfahren zum Entfärben von Zuckerlösungen. Nr. 116985 vom 14. 11. 99. Kl. 89d.

Wohl & Kohlrepp, Verfahren zur Regeneration des Bleicarbonats beim Bleisaccharatverfahren. Nr. 117009 vom 27. 3. 00. Kl. 89h.

Am 3. Dezember 1900:

Boehringer & Söhne, Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. Nr. 117129 vom 20. 4. 99. Kl. 12h.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Oeldichte Stromzuführungsvorrichtung für elektrische Heizkörper. Nr. 117174 vom 16. 8. 98. Kl. 21h.

Eschellmann, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. Nr. 117067 vom 5. 1. 98. Kl. 40a.

Rieder, Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. Nr. 117097 vom 15. 12. 99. Kl. 48a.

Am 10. Dezember 1900:

Dessolle, Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen. Nr. 117233 vom 17. 5. 99. Kl. 48a.

Am 17. Dezember 1900:

Acker, Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. Nr. 117358 vom 22. 8. 99. Kl. 12l.

Am 24. Dezember 1900:

Yarnold, Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. Nr. 117563 vom 16. 7. 99. Kl. 12g.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vormals Rössler, Verfahren zur Darstellung von Alkali-Amid. Nr. 117623 vom 11. 4. 00. Kl. 12l.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Verfahren zur Gewinnung gereinigten Kalihydrats aus einer chlorkaliumhaltigen Kalihydratlösung. Nr. 117748 vom 4. 2. 00. Kl. 12l.

Goldsobel, Jablczynski & Mutermilch, Selbstthätig und kontinuierlich wirkender Apparat zur Wiedergewinnung der Edelmetalle aus photographischen Rückständen. Nr. 117664 vom 9. 1. 00. Kl. 12n.

Topp, Sammlerelektrode. Nr. 117749 vom 3. 2. 99. Kl. 21b.

Sébillot, Zinkgewinnungsofen mit getrenntem Schmelz- und Reduktionsraum. Nr. 117614 vom 7. 1. 00. Kl. 40a.

Am 31. Dezember 1900:

Stendebach & Reitz, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Nr. 117925 vom 10. 9. 99. Kl. 21b.



England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 7. November 1900 (24. 11. 00):

Ganelin, Verarbeitung von Erzen. Nr. 24469 von 1899.

Leve & Monobloc, Akkumulator. Nr. 24524 von 1899.

Moy, Bastie & Moy, Flüssigkeitswiderstand. Nr. 25353 von 1899.

Rodrian, Wirksame Masse für Akkumulatoren. Nr. 216 von 1900.

Chavarria-Contardo, Elektrischer Ofen. Nr. 14582 von 1900.

Fuld, Tragbares Element. Nr. 16483 von 1900.

Jaubert, Legierungen der Alkalimetalle. Nr. 17459 von 1900.

Am 14. November 1900 (1. 12. 00):

Davis & Davis, Scheidung von Blei und Zink. Nr. 253 von 1900.

Novel, Verfahren zum Löten von Aluminium. Nr. 8518 von 1900.

Lauckner (Vogelsang), Elektroden für elektrochemische Prozesse. Nr. 14104 von 1900.

Am 21. November 1900 (8. 12. 00):

Wright & Mutual, Elektrolytischer Elektrizitätsmesser. Nr. 23316 von 1899.

Luckow, Akkumulatorelektroden. Nr. 24960 von 1899.

Jonas, Thermoelemente. Nr. 24968 von 1899.

v. d. Poppenburg, Akkumulatorelektroden. Nr. 16408 von 1900.

Jaubert, Calcium-, Baryum-, Magnesium-Peroxyde. Nr. 17460 von 1900.

Am 28. November 1900 (15. 12. 00):

Wells & Allan & Adamson Ld., Entgasungsvorrichtung für Primär- und Sekundärbatterieen. Nr. 466 von 1900.

Gumiel, Akkumulator. Nr. 5528 von 1900.

Strong, Verfahren und Apparat zur Darstellung von Ozon. Nr. 15467 von 1900.

Am 5. Dezember 1900 (22. 12. 00):

Bein, Ableitung der Gase aus elektrolytischen Apparaten. Nr. 24058 von 1899.

Ekker & Krajesics, Legierungen. Nr. 17390 von 1900.

Am 12. Dezember 1900 (29. 12. 00):

Bruno, Akkumulator. Nr. 24451 von 1899.

Ellershausen, Verarbeitung komplexer Erze. Nr. 483 von 1900.

Barnes, Elektrolytischer Apparat. Nr. 1457 von 1900.

Renaud, Akkumulator. Nr. 8471 von 1900.

Boissier, Galvanotechnischer Apparat. Nr. 15073 von 1900.

General Electro-Chemical Co., Verfahren zur Gewinnung von Poliermaterial aus Bauxit. Nr. 16529 von 1900.

Am 19. Dezember 1900 (5. 1. 01):

Kirkpatrick-Picaro, Verarbeitung komplexer Erze. Nr. 2151 von 1900.

Morrison, Galvanotechnischer Apparat. Nr. 2159 von 1900.

Am 28. Dezember 1900 (12. 1. 01):

Robinson, Elemente. Nr. 22830 von 1899.

Davis & Davis, Verarbeitung gemischter Blei- und Zinkerze. Nr. 2089 von 1900.

Riasse & Sengeisen, Akkumulator. Nr. 12702 von 1900.

Am 31. Dezember 1900 (19. 1. 01):

Jackson, Akkumulatorelektroden. Nr. 21538 von 1900.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Am 30. Oktober 1900:

Weymersch, Akkumulator. Nr. 660979.

Brewer, Galvanische Batterie. Nr. 660836.

Boissier, Galvanoplastischer Apparat. Nr. 660884.

Am 6. November 1900:

Stanecki, Akkumulator. Nr. 661085.

Blake, Verfahren, unterirdische Metallkonstruktionen vor elektrolytischen Korrosionen zu schützen. Nr. 661165.

Grever, Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Nr. 661340.

Phillips, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 661074.

Am 13. November 1900:

Rietzel, Apparat für elektrische Schweissungen. Nr. 661588.

— Apparat für elektrische Schweissungen. Nr. 661589.

Am 20. November 1900:

Leitner, Isolator für Akkumulatorelektroden. Nr. 662277.

Pohl, Kohleelektroden. Nr. 662090.

Motz, Elektrolytischer Apparat. Nr. 662286.

Piat, Schmelzofen. Nr. 662019.

Am 27. November 1900:

Harrison, Element. Nr. 662622.

Gates, Gold aus magnetischen Sanden. Nr. 662409.

— Magnetischer Scheider. Nr. 662410.

— Magnetischer Scheider. Nr. 662411.

— Magnetischer Scheider. Nr. 662412.

— Magnetischer Scheider. Nr. 662413.

— Magnetischer Scheider. Nr. 662414.

Pullen, Akkumulator. Nr. 662679.

Koller, Elektrischer Ofen. Nr. 662537.

Am 4. Dezember 1900:

Mach, Legierungen von Aluminium und Magnesium. Nr. 662951.

— Legierungen von Aluminium und Magnesium. Nr. 662952.

Theilengerdes, Magnetischer Scheider. Nr. 663304.

Am 11. Dezember 1900:

Becker, Elektrolytischer Apparat. Nr. 663719.

Kreuser & Langguth, Magnetischer Scheider. Nr. 663764.

Johnson, Magnetischer Scheider. Nr. 663760.

Höpfner, Zinkchlorit. Nr. 663759.

Am 18. Dezember 1900:

Morehead, Calciumcarbid. Nr. 664334.

— Elektrischer Ofen. Nr. 664333.



Schönmehl, Element. Nr. 663937.
— Element. Nr. 663938.
— Element. Nr. 664006.
— Element. Nr. 664007.
— Element. Nr. 664008.
Slocum, Element. Nr. 664362.
Wetherill, Akkumulator. Nr. 664198.
Höpfner, Zink. Nr. 664269.

Am 25. Dezember 1900:

Renaud, Akkumulator. Nr. 664679.
Kreuser, Elektromagnetischer Scheider. Nr. 664650.

NEUE BÜCHER.

Betrachtungen über die Zukunft des mechanischen Zuges für den Transport auf Landstrassen, hauptsächlich über seine Verwendbarkeit im Kriege. Von Otfried Layritz, Oberstleutnant z. D. Berlin 1900. Ernst Siegfried Mittler & Sohn, Königl. Hofbuchhandlung. Preis 1,75 Mk.

Die Abhandlung bespricht die Möglichkeit und Nützlichkeit des Ersatzes der bisher fast ausschliesslich verwendeten Pferde durch Maschinen zur Fortbewegung für strategische Zwecke. Den elektrisch getriebenen Fortbewegungsmaschinen wird die Brauchbarkeit für den Transport auf ungebahnten Wegen, z. B. der Kanonen querfeldein, abgesprochen, und mit Recht, da bei ihnen noch zu leicht Störungen auftreten, wohingegen sie für die Fortbewegung auf Wegen, besonders auf geschienten Wegen, eine Zukunft zu haben scheinen.

H. D.

Die Acetylen- und Calciumcarbid-Industrie vom patentrechtlichen Standpunkt. Von Dr. phil Julius Ephraim. Verlag von Carl Marhold, Halle a. S. 1900. Preis 1 Mk.

Untersuchungen zur Blutgerinnung. Beiträge zur Chemie und Morphologie der Koagulation des Blutes. Von Dr. Ernst Schwalbe. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, 1900.

Diese 89 Seiten starke Broschüre enthält eine Zusammenstellung und Besprechung der auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten, insbesondere der aus dem Heidelberger Institut hervorgegangenen. H. D.

Das Reichsgesetz, betreffend die Patentanwälte, vom 21. Mai 1900. Von Dr. jur. F. Damme. Berlin 1900. Verlag von Otto Liebmann. Geb. 3,50 Mk.

Uns liegt hier eine systematische Behandlung der Gesamtheit der Rechtsverhältnisse vor, welche im Beruf des Patentanwaltes Beachtung zu finden haben, und die den Beteiligten (Erfindern, Industriellen, Technikern und Juristen) den für die Berufsausübung erforderlichen Ueberblick über diese Rechtsverhältnisse schaffen soll. Es lag insoweit ein Bedürfnis nach einer solchen Zusammenstellung vor, als die 22 Paragraphen des Gesetzes eine grosse Anzahl von Verweisungen aufeinander enthalten, und es sich hier ferner um die Einführung in einen der Gesetzgebung bisher nicht zugänglich gewesenen Rechtsstoff handelt. Das 196 Seiten starke Buch enthält die drei Kapitel: Den Wortlaut des Gesetzes, betreffend die Patentanwälte, die Entwicklung des Patentanwalt-Berufes und die systematische Darstellung der durch das Gesetz vom 21. Mai 1900 geschaffenen Rechtsverhältnisse. Ein Anhang bringt eine Reihe der in Betracht kommenden Gesetze im Wortlaut. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung 1901 soll vom 17. bis 20. April in Freiburg i. B. stattfinden. Die Anmeldung von Vorträgen wird möglichst zeitig erbeten.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit. Beschwerden über etwaige unregelmässige Zustellung der Vereinszeitschrift sind möglichst bald an die Geschäftsstelle zu richten. Es ist nicht möglich, Hefte unentgeltlich nachzuliefern, deren Fehlen nach Monaten oder erst am Jahresschlusse angezeigt wird.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 21. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 738. Marie, Ch., Préparateur de Chimie appliquée (Electrochimie à la Faculte des Sciences des Paris), Paris 71bis, rue de Vaugirard; durch M. Le Blanc.

Adressenänderungen.

Nr. 66. v. Knorre, jetzt: Charlottenburg, Goethestrasse 82, III.

„ 660. v. d. Boor, ab 21. März: Ober-Aegeri bei Zug (Schweiz).

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 37. 14. März 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE ELEKTROLYSE VON PHENOL BEI GEGENWART VON HALOGEN-WASSERSTOFFSÄUREN.

Von *Heribert Zehrlant.*

(Mitteilung aus dem physikalisch-chemischen Institute der Universität Göttingen.)

I. Elektrolyse von Phenol in Salzsäure.



In seinem Vortrage vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 27. Mai 1897 hat Herr Prof. Dr. W. Nernst darauf hingewiesen, dass man es in der Hand habe, Ionen mit verschiedenem Drucke, je nach dem Potentiale, entweichen, resp. auf Nichtelektrolyte einwirken zu lassen. Da man nun bis heute noch kein Beispiel für die Reaktion von sich entladenden Halogenen unter den angeführten Bedingungen hatte, versuchte ich im Einverständnis mit Herrn Prof. Dr. W. Nernst, sowie Herrn Privatdozent Dr. Coehn die Einwirkung der Halogene auf organische Substanzen zu studieren, wofür mir Phenol besonders geeignet erschien.

Dass durch Sauerstoff je nach dem Potential, bei welchem er einwirkt, die Oxydation verschieden weit geführt werden kann, ist wohl aus Dony-Hénaults Arbeit über Aldehyd- und Essigsäurebildung[1]) als vollkommen erwiesen anzunehmen. Als Basis der Untersuchungen wurden die Messungen der Zersetzungsspannungen gewählt, weil diese Versuchsanordnung in einfacher Weise sich ein Bild über die Vorgänge, die sich zwischen entladenden Ionen und Nichtelektrolyten abspielen, zu verschaffen gestattet.

Auf obigen Fall bezogen musste festgestellt werden, ob das anodisch sich entladende Chlor überhaupt auf Phenol einwirkt, ob also Phenol ein Depolarisator ist.

Zu diesem Zwecke wurde die Zersetzungsspannungskurve von normaler Salzsäure aufgenommen und übereinstimmend der Zersetzungspunkt, jener charakteristische Chlorknick, bei 1,31 Volt gefunden. Als Zersetzungszelle diente ein U-Rohr; eine grosse Platinkathode stand einer kleinen Platinspitze als Anode gegenüber, sämtliche Anodenpotentiale wurden gegen eine Wasserstoffnormalelektrode, die jeweilige Stromstärke je eine halbe Minute nach Stromschluss mit einem Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit $= 4{,}02 \cdot 10^{-8}$ Ampère) gemessen; um die Zeiten genau einhalten zu können, wurde mit einer halbe Minuten schlagenden Schlaguhr gearbeitet.

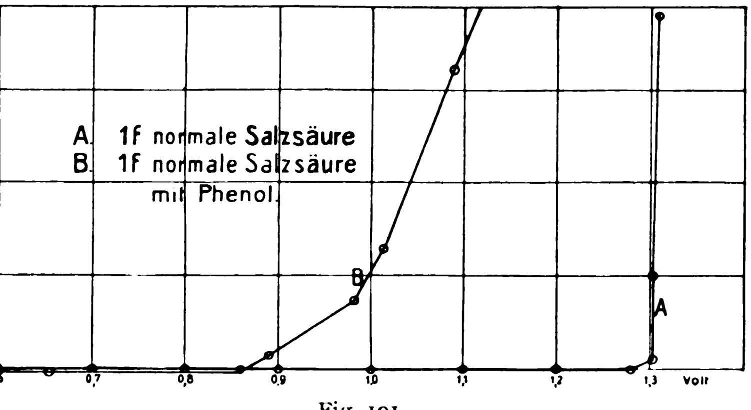


Fig. 191.

Nach diesen einleitenden Versuchen wurde dazu übergegangen, die depolarisierende Wirkung des Phenols durch Bestimmung der Zersetzungsspannungskurve festzustellen. Einfach normale Salzsäure mit 3% Phenol diente als Versuchsflüssigkeit. Die Kurve (Fig. 191) zeigt nahe bei 0,9 Volt einen ganz merkwürdigen Verlauf.

Als Ursache hierfür wurde anfangs die Depolarisation des sich entladenden Chlors von seiten des Phenols angesehen und der Knick bei 0,862 Volt so gedeutet, dass hier sich ein Depolarisationsprodukt, aus Chlorphenolen bestehend, bilde. Es war aber dennoch die Möglichkeit offen, dass die so festgestellte Depolarisation nicht einer Chlorierung, sondern einer Oxydation des Phenols zukam, die gefundene Erniedrigung also nicht dem Chlor, sondern dem Sauerstoff entsprach.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, Nr. 44, 353.

Die Entscheidung dieser Frage wurde in folgender Weise getroffen. Lag eine Sauerstoffdepolarisation vor, so musste in schwefelsaurer Lösung derselbe Knickpunkt, wie in salzsaurer, erhalten werden. Die Elektrolyse nun, sowie die Messung der Zersetzungsspannung von Phenol in verdünnter Schwefelsäure lieferte den

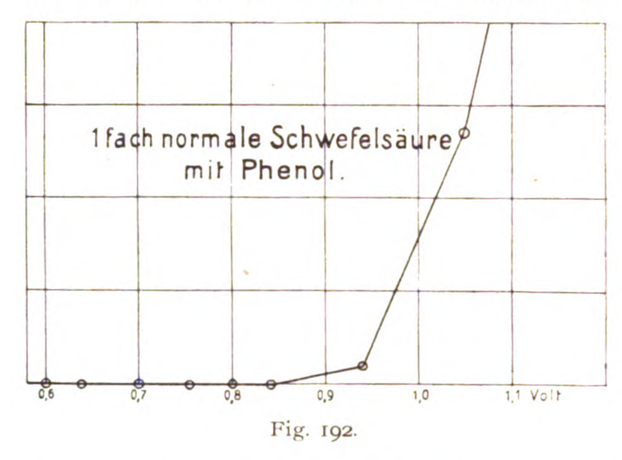


Fig. 192.

Beweis, dass der gefundene Knickpunkt (Fig. 192 und 193) nicht der anfänglich vermuteten Chlordepolarisation, sondern einer Sauerstoffeinwirkung zukam, indem der Knickpunkt sowohl bei Gegenwart von Schwefelsäure, wie auch von Salzsäure fast vollkommen übereinstimmend gefunden wurde.

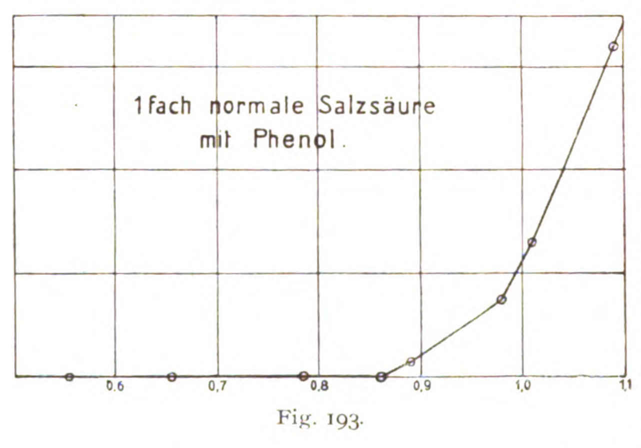


Fig. 193.

Ausserdem zeigte das entstandene Produkt völlig gleiches Verhalten gegen Alkohol, Aether, Alkali und Säuren.

Ich will hier beide Kurven anführen: die erste normale Schwefelsäure mit 3% Phenol (Fig. 192), die zweite normale Salzsäure mit 3% Phenol (Fig. 193).

Um nun ganz sicher zu gehen, dass die angestellten Betrachtungen wirklich obiger Annahme entsprechen, wurde zu folgender

Versuchsanordnung

übergegangen.

Als Zersetzungszelle diente der schon in Donys Arbeit angegebene elektrolytische Trog, wobei besonders darauf geachtet wurde, dass zwischen Anoden- und Kathodenraum ein langer Diffusionsraum in Gestalt einer Kapillare eingeschaltet wurde, um einer Reduktion der gebildeten Anodenprodukte an der Kathode vorzubeugen. Die Versuche erstreckten sich darauf, das Anodenpotential an einer durch die Zersetzungsspannungskurve bestimmten Stelle festzuhalten, um die sich bei dem betreffenden Potentiale bildenden Produkte näher zu charakterisieren.

Was das Festhalten des Potentials an einer bestimmten Stelle betrifft, so war dies mit

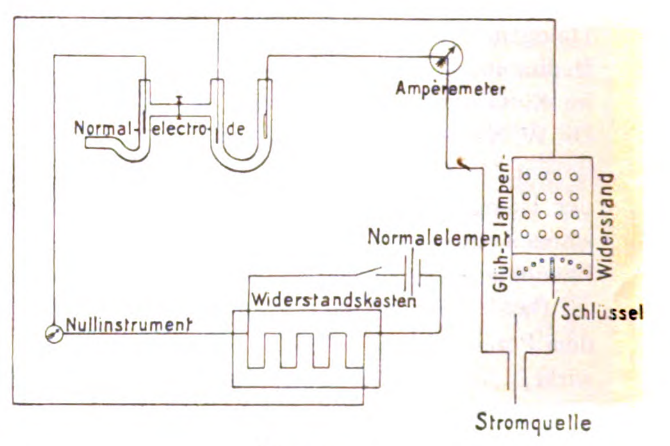


Fig. 194.

grossen Schwierigkeiten verknüpft, da trotz grosser Anodenoberfläche sich dennoch Uebergangswiderstände bildeten, die ein Schwanken des Anodenpotentials zur Folge hatten.

Nach den mannigfaltigsten Schaltungsversuchen wurde zu folgendem übergegangen.

Eine Stromquelle von 220 Volt (Städtische Centrale) wurde im primären Stromkreis durch einen variablen Glühlampenwiderstand von mehreren 10000 Ohm und durch den Trog geschlossen.

Es zeigte sich vorliegende Schaltung (Fig. 194) deshalb vorteilhaft, weil auf diese Weise die Stromstärke im Stromkreise konstant erhalten blieb, indem eine Widerstandszunahme oder Polarisation ohne merklichen Einfluss auf die Stromstärke blieb. Der Glühlampenwiderstand wurde so gewählt, dass man mit Glühlampen in



Abstufungen von 1375 Ohm bis zu 75 Ohm, und zwischen je 75 Ohm mittels eines verschiebbaren Drahtwiderstandes regulieren konnte.

Es gelang so, das Anodenpotential während der Dauer der Versuche bis auf einige Millivolt konstant zu halten. Die Untersuchungen wurden entsprechend den in der Kurve charakterisierten Potentialen mit 0,862 Volt begonnen und bis zu 3,5 Volt fortgesetzt.

Als Elektroden dienten Platinbleche von je 50 qcm Oberfläche, Stromdichte $3 \cdot 10^{-2}$ Ampère pro Quadratdecimeter.

Es schied sich bei jedem Versuche ein brauner, in Alkohol, Aether und Alkali leicht löslicher, in Wasser und Säuren vollständig unlöslicher, amorpher Körper ab; Gasentwicklung trat selbst bei 3,5 Volt nicht ein. Chlor konnte darin analytisch nicht nachgewiesen werden.

Es konnte in keinem einzigen Falle das Vorhandensein von Chlorphenolen festgestellt werden.

Eine Chlorsubstitution des Phenols findet unter den angegebenen Bedingungen nicht statt, weil die Affinität zwischen Sauerstoff und Phenol, wie ich später noch auf anderem Wege zeigen werde, so gross ist, dass in erhöhtem Maasse die Sauerstoff-, resp. Hydroxylentladung begünstigt wird.

Zum Beweise der Oxydationsfähigkeit des Phenols wählte ich folgende Versuchsanordnung.

Das Entladungspotential eines Ions ist für den Fall unangreifbarer Elektroden und reiner Elektrolytflüssigkeit durch die Nernstsche Formel

$\pi_1 = \frac{RT}{n} ln \frac{P}{p}$ gegeben.

In vorliegendem Falle bedeute dies eine mit Sauerstoff unter konstantem Drucke beladene platinierte Platinelektrode in normaler Schwefelsäure. Bringt man nun zu einer solchen Elektrode eine Substanz, die die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff zu absorbieren, so muss sich dies an dem Potentiale erkennen lassen, das Potential muss fallen. Der mathematische Ausdruck dieser Elektrode nun stellt sich als

$$\pi_2 = \frac{RT}{n} ln \frac{P'}{p}$$

dar. Die Differenz beider Potentiale

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{n} ln \left(\frac{P}{p} - \frac{P'}{p}\right) = \frac{RT}{n} ln \frac{P}{P'}$$

giebt uns einen Maassstab der Oxydationsfähigkeit der betreffenden Substanz an die Hand.

Ausführlichere Versuche in dieser Richtung unter Zugrundelegen der verschiedensten organischen Substanzen sind bereits im Gange und hofft Verf. baldigst mitzuteilen. Zur Festlegung obiger Betrachtungen wurde der Apparat Fig. 195 benutzt.

In ein graduiertes Gefäss *a* ist ein in eine Spitze auslaufendes Rohr *b* als Gaszufuhrrohr eingeschmolzen, *c* ist eine kleine Waschflasche, die, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, als Druckregulator wirkt. *d* ist das Einfüllrohr, *e* und *f* sind Verbindungsröhren mit dem Einfülltrichter und der Normalelektrode *g*.

Der Versuch wird nun folgendermaassen angestellt.

Der Elektrodenraum *A* wird von dem Einfülltrichter aus mit normaler Schwefelsäure gefüllt, sämtliche Hähne geschlossen, und man lässt Sauerstoff in kleinen Bläschen einströmen.

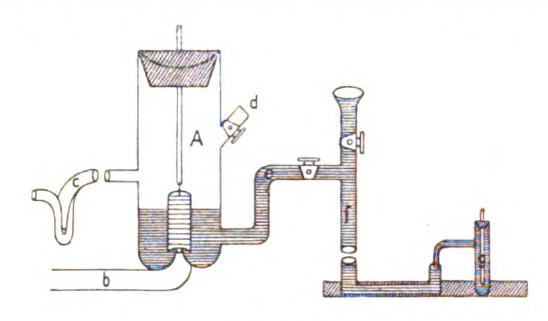


Fig. 195.

Man wartet, bis das Potential der Elektrode sich eingestellt hat, was in einigen Stunden erreicht ist.

Das Gefäss *c* ist mit normaler Schwefelsäure und dem betreffenden Körper gefüllt, um auf diese Weise gleichfalls mit Sauerstoff gesättigt zu werden, damit nicht durch Konzentrationsänderungen ein Schwanken des Elektrodenpotentials stattfindet. Führt man nun den Versuch in der oben geschilderten Weise bei Gegenwart von Phenol aus, so findet eine Depolarisation der Sauerstoffelektrode um 0,193 Volt, also z. B. 1,075 — 0,193 = 0,882 Volt statt.

Das Potential 0,882 Volt entspricht also demjenigen Drucke, der gerade im stande ist, Phenol zu oxydieren. An der Hand dieser Versuchsergebnisse nun ist es ein Leichtes, den Grund einzusehen, warum die Oxydation des Phenols bei der Elektrolyse so sehr begünstigt wird, warum also die Chlorsubstitution des Phenols überhaupt nicht eintritt.

Da, wie gezeigt, das Reaktionspotential des Sauerstoffes gegen Phenol bei 0,882 Volt liegt, müsste beim Jod, dessen Entladungspotential in normaler Säurekonzentration bei 0,520 Volt liegt, eine Jodsubstitution zu erwarten sein.

II. Elektrolyse von Phenol in Jodwasserstoffsäure.

Die Versuchsergebnisse, Elektrolyse von Phenol in jodwasserstoffsaurer Lösung, waren folgende. Das Anodenpotential muss das Entladungspotential des Jodes erreicht haben, um überhaupt eine Elektrolyse einzuleiten; ist das Entladungspotential des Jodes erreicht, dann scheidet sich freies Jod ab.

Eine Depolarisation des Jodes von seiten

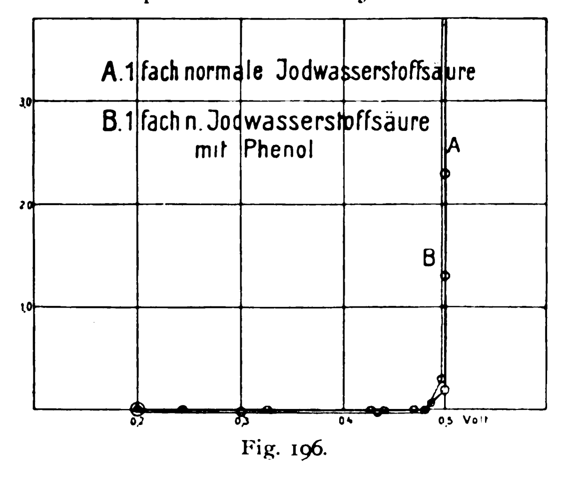


Fig. 196.

des Phenols findet nicht statt, was im vollen Einklange mit der Zersetzungsspannungskurve (Fig. 196) steht.

III. Elektrolyse von Phenol in Bromwasserstoffsäure.

Bei Brom war die Möglichkeit einer Bromierung unter der Bedingung vorhanden, dass das Entladungspotential des Bromes unterhalb desjenigen des Reaktionspotentials des Sauerstoffes gegen Phenol zu liegen kommt, d. h. bei Anwendung mehrfach normaler Bromwasserstoffsäure.

In dieser Annahme wurde ich um so mehr bekräftigt, als Brom Phenol unter Bildung von Tribromphenol [1]) fällt.

Zur Bestätigung der angestellten Betrachtungen wurde zuerst mit normaler Bromwasserstoffsäure gearbeitet.

Das Anodenpotential wurde unterhalb des Entladungspotentials des Bromes, und zwar bei 0,950 Volt festgehalten; es bildete sich wiederum das bereits bei der Elektrolyse von Phenol bei Gegenwart von Salzsäure charakterisierte Anodenprodukt, Brom konnte analytisch darin nicht nachgewiesen werden.

Nachdem also die Bromierung des Phenols bei Gegenwart von normalem Bromwasserstoff sich, wie vorauszusehen war, als unausführbar erwies, wurde zu mehrfach normalem Bromwasserstoff übergegangen.

Vierfach normale Bromwasserstoffsäure, deren Zersetzungspunkt bei $0{,}993 - 4 \cdot 0{,}058 = 0{,}753$ Volt liegt, wurde mit Phenol gesättigt.

Die Zersetzungsspannungskurve (Fig. 197) zeigte eine Depolarisation von 0,08 Volt. Das

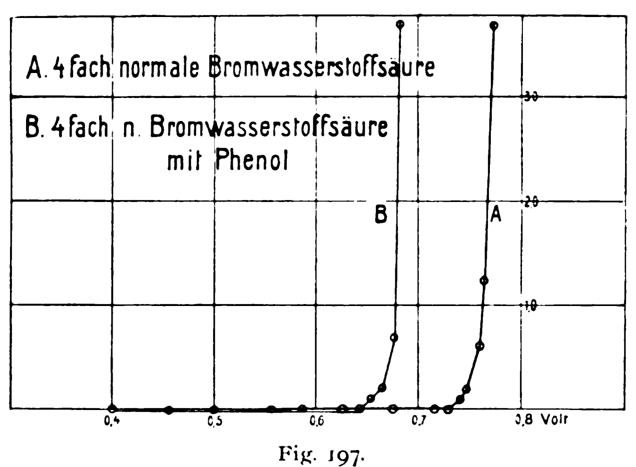


Fig. 197.

Potential zur Bildung von Bromprodukten war, da eine Oxydation auf diese Weise ausgeschlossen war, also gegeben.

Zur Festlegung des Vorganges wurde das Anodenpotential bei 0,715 Volt konstant gehalten, Stromdichte betrug $6{,}27 \cdot 10^{-2}$ Ampère pro Quadratdecimeter.

Versuch 1. Trog ohne Kapillare. Nach beendigter Elektrolyse wurde die Anodenflüssigkeit mit Soda neutralisiert, ausgeäthert, der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch auf Brom geprüft; die feststellbare Menge Brom nach der Volhardschen Methode ergab eine Stromausbeute von 10%.

Versuch 2. Trog mit Kapillare. Die Ausbeute stieg auf 20%. Ich möchte nicht verfehlen, an der Hand obiger Versuchsergebnisse [1]) darauf hinzuweisen, dass bei derartigen Versuchen die An-

1) Landolt, Ber. **4**, 770.

1) Siehe auch Dony, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 539.

wendung eines Diffusionswiderstandes zwischen Anode und Kathode in Gestalt von Kapillaren unumgänglich notwendig ist.

Eine Isolierung des entstandenen Bromierungsproduktes war bei der den kleinen Stromstärken entsprechenden Ausbeute unmöglich, um so mehr, da die Dauer der Elektrolyse begrenzt ist, weil man auf Tage hin das Anodenpotential nie ganz konstant halten kann.

Es bleibt nun noch die Frage offen: Was geschieht mit den anderen 80% des Stromes? Dies festzustellen, soll einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Die Aufgabe vorliegender Untersuchung war, die Beziehungen festzustellen, die zwischen dem Potentiale und dem Drucke herrschen, mit dem ein abgeschiedenes Ion, in vorliegendem Falle Chlor, Brom, Jod, auf Nichtelektrolyte, Phenol, reagiert.

Die Versuchsergebnisse lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Die Chlorsubstitution des Phenols in verdünnter, saurer Lösung tritt nicht ein.

Der Grund liegt darin, dass Phenol bereits bei einem Potentiale von 0,882 Volt oxydiert wird.

2. Die Jodierung in saurer Lösung tritt ebenfalls nicht ein, obwohl hier der Eintritt einer Oxydation ausgeschlossen ist. Das Jod scheidet sich bei dem seiner Entladung entsprechenden Potentiale ohne Einwirkung auf das Phenol ab.

3. Brom scheidet sich aus normaler Lösung weder frei noch substituierend ab, weil hier, analog wie beim Chlor, die Oxydation der früher eintretende Vorgang ist.

Drückt man nun einerseits den Eintritt der Oxydation durch Verminderung der Sauerstoff-, resp. Hydroxyl-Ionenkonzentration hinauf, anderseits das Entladungspotential des Broms durch Erhöhung der Bromkonzentration herab, d. h. mit anderen Worten:

Verwendet man mehrfach normale Bromwasserstoffsäure, so tritt eine Bromierung ein.

Zum Schlusse gestatte mir, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, Herrn Privatdozenten Dr. Coehn, sowie Herrn Dr. Dolezalek, derzeit an der technisch-physikalischen Reichsanstalt, meinen besten Dank für die freundliche Unterstützung auszusprechen.

(Eingegangen: 1. Februar.)

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung der Abkürzungen. H. = Höchster Preis. N. = Niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. A. Therm.-Ges Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen-Ruhr. Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte Anhalt. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London, Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Jan. Preise		16. bis 31. Jan. Preise		1. bis 14. Febr. Preise		15. bis 28. Febr. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	Alkohol, -Aethyl, 70er		44.50	45,00	44,20	44,70	44.20	—	44,20	—	Berlin.
2	— -Methyl										—
3	Aluminium-Metall in Barren	kg	2,15	—	2,15	—	2.15	—	2,15	—	Metallges. Frkf.-M.
4	— — in Blech, 1—3 mm	„	4,50	—			4,50	—			D
5	— — in Blättern, 0,5 mm	„	5.00	—			5,00	—			„
6	— — fein gekörnt	„	5,00	5,25			4,90	5,25			„
7	— Pulver	„	6—14	—			6—14	—			„
8	— Bronze { 5% Al		3.00	—			3.00	—			„
9	— Bronze { 10 „ „		4,00	—			4.00	—			„
10	Ammoniumcarbonat, subl. in Stücken	100 kg									—
11	— -chlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 „									—
12	— — sublimiert	100 „									—
13	— -percarbonat										—
14	— -persulfat	kg					2,75	3.25			D
15	— -sulfat, roh	Tonne	221,30	225.00	225.00	227,50	223,50	225,00	221,30	—	Manch. u. London.
16	— — rein kryst.	100 kg									—
17	— — reinstes	100 „									—
18	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.										—
19	Antimon	Tonne	756,50	—	746.50	767,00	746,50	—	726.00	746,50	London.
20	—	100 kg	71.00	—	71,00	—	68,00	71,00	68,00	71.00	Metallges. Frkf.-M.
21	— -oxyd, Pulver	kg	2,75	3,00			2,75	3,00			D
22	— -trisulfid [Antimonium crudum]	100 „	58,00	—			58,00	—			„
23	Arsen, rein kryst.		145.00	—	145,00	—	145.00	—	145,00	—	„
24	Arsenik in Klumpen	Tonne	327,20	—	327.20	—	327.20	—	327.20	—	London.
25	— pulv.	„	386.00	391,00	383,50	388,50	378,30	388,50	373.20	378,30	Manchester.
26	Baryum-Metall (elektrolytisch)	g									—
27	Beryllium-Metall, pulv.	„	25.00	—	25,00	—	25.00	—	25.00	—	D
28	— geschm.	„	150.00	—			150,00	—			„
29	Blei, spanisches	Tonne	335.00	—	313,00	332,30	308,00	314.40	382.70	304.20	London.
30	— englisches	„	341.25	312,50	324.60	340.00	317,00	324,60	294,00	315,50	„
31	—	100 kg	32,50	33,50	30,50	32,50	30,25	31,25	28,75	2[illegible],75	Metallges. Frkf.-M.
32	— -gelb, siehe Chrom.										—
33	— —	100 „									—
34	— —	100 „									Anh. Bl.- u. S.-W.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Jan. Preise N.	H.	16. bis 31. Jan. Preise N.	H.	1. bis 14. Febr. Preise N.	H.	15. bis 28. Febr. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
35	Bleimennige	100 kg									—
36	— —	100 „	41.60	—	41.60	—	41.60		41.60	—	London.
37	— -sulfat	100 „									Anh. Bl.- u. S.-W.
38	— -superoxyd, puriss.	kg	3.60	4.00	3.60	4.00	3.60	4.00	3.60	4.00	D
39	— — techn., 90—98%	100 „	85.00	90.00	85.00	90.00	85.00	90.00	85.00	90.00	„
40	— -weiss, techn.	100 „	58.00	—	58.00	—	58.00	—	58.00	—	„
41	— -zucker	100 „									Anh. Bl.- u. S.-W.
42	Blutlaugensalz, gelbes	100 „	102.00	110.50	102.00	102.00	102.00	—	98.00	102.00	London u. Manch.
43	— —	100 „	132.00	133.00	135.00		134.00	135.00	132.00	—	Köln.
44	Bor, amorph.	dg — kg	8 500	—	8 500		8 500	—	8 500		D
45	Borax, Ia.	Tonne	370.00		3[illegible]0.00	370.00	360.00	370.00	360.00	—	Köln.
46	— kryst.	„	347.60	—	347.60		347.60	—	347.60	—	London.
47	— pulver.	„	368.10	—	368.10	—	368.10	—	368.10	—	„
48	— geschmolzen (Glas)	100 kg	270.00	290.00	270.00	290.00	270.00	290.00	270.00	290.00	D
49	Borsäure, techn. rein	100 „	55.00	58.00	55.00	58.00	55.00	58.00	55.00	58.00	„
50	Braunstein, gekörnt, 90%	100 „	24.00				24.00				„
51	— pulver., 90%	100 „	20.00	—			20.00	—			„
52	Cadmium-Metall, Blech	kg	12.00	—			12.00	—			„
53	Calcium-Metall	g	18.00	—			18.00	—			„
54	— -carbid, 300 Liter pro Kilogramm	100 kg	55.00	—			55.00	—			„
55	Carborundum	kg	2.90	3.40			2.90	3.40			„
56	Cer-Metall	g	8.50	—			8.50	—			„
57	Cerit	kg	5.00	—			5.00	—			„
58	Chilisalpeter, siehe Natriumnitrat.										—
59	Chlor, flüss. i. Eisenbomben, netto	50 kg	75.00				75.00	—			D
60	Chlorkalk (Verbandspreis)	Tonne	143.15	—	143.15	148.60	143.15	148. 0	143.15	153.40	London.
61	—	„	140.50	145.70	145. 0	150.80	143.15	150.80	145.70	150.80	Manchester.
62	Chloroform, rein, Ph. G. IV.	100 kg	200.00	210.00			200.00	210.00			D
63	Chrom-Metall, 98-99%, geschm., C-frei	100 „	525.00	785.00	525.00	785.00	525.00	785.00	525.00	785.00	A. Therm.-G. Ess.
64	— -gelb	100 „	210.00	—			210.00				D
65	— -orange	100 „	260.00	—			260.00				„
66	— -rot	100 „	140.00	—			140.00				„
67	— -säure, pur.	kg									—
68	Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.										—
69	Didym-Metall, geschm.	g	23.00	—			23.00	—			—
70	Eisenvitriol, reinstes	100 kg	20.00	—			20.00	—			D
71	— techn., Ph. G. IV.	Tonne	5.00	6.00			5.00	6.00			„
72	Erbium-Metall	g	13.00	—			13.00	—			„
73	Formaldehyd (Formol)	100 kg	125.00	—			125.00	—			„
74	Ferrobor (20% Bor)	kg	21.00	—			21.00	—			„
75	— -chrom, 30% Chrom	100 „	65.00	—			65.00	—			„
76	— — 50% Chrom	100 „	150.00	—			150.00	—			„
77	— — 60% „	100 „	190.00	—			190.00	—			„
78	— -mangan 50% Mn	100 „	45.00	—			45.00	—			„
79	— -mangan 80% „	100 „	62.00	—			62.00	—			„
80	— -molybdän, 48—50% Mo	kg	7.00	8.00			7.00	8.00			„
81	— -nickel, 30% Ni	„	2.50	—			2.50	—			„
82	— 90% Ni	kg	5.50				5.50	—			D
83	— silicium, 15% Si	100 kg	35.00	—			35.00	—			„
84	— -titan, geschm., 20/25% Ti	kg	4.00	5.50	4.00	5.50	4.00	5.50	4.00	5.50	A. Therm.-G. Ess.
85	— -wolfram, 50%	100 kg	500.00	550.00			500.00	550.00			D
86	— -zink, 5% Fe	„	80.00	—			80.00	—			„
87	Flussspat in Stücken	100 „	7.00	—			7.00	—			„
88	Germanium-Metall	g	140.00	150.00			140.00	150.00			„
89	Gold, gefällt	„	3.40	—			3.40	—			„
90	Graphit, Ceylon	100 kg	120.00				120.00	—			„
91	Indium-Metall	g	17.00	—			17.00	—			„
92	Iridium, geschm.	g	5.00	—			5.00	—			„
93	Kalium-Metall	kg	75.00	—			75.00	—			„
94	— -bicarbonat, rein, Ph. G. IV.	100 „	65.00	—			65.00	—			„
95	— -bichromat	100 „	59.40	—	59.40	—	59.40	—	59.40	—	London u. Manch.
96	— — Ia.	100 „	62.50	63.00	62.00	63.00	62.00	63.00	61.00	—	Köln.
97	— bisulfat, techn., geschm.	100 „	50.00	—			50.00	—			D
98	— -carbonat, raff., 80%	Tonne	38.00	—	38.00	39.00	38.50	39.00	38.00	—	Köln.
99	— — — 90%	„	41.00		41.00	42.00	41.50	42.00	41.00		„
100	— chloride, 80%		14.25	—							
101	— 85 „		14.35	—							Ver-
102	— 88 „ (Bei 500 Doppelcentnern.		14.45	—							kaufs-
103	— — 90 „ Bei kleineren Mengen		14.55	—							Syndikat
104	— — 95 „ Zuschläge per 100 kg.)		14.75	—							der Kali-
105	— — 96 „		14.85	—							werke
106	— — 97 „		14.95	—							Stassfurt
107	— — 98 „		15.15	—							
108	— — 98 „ nicht über ½% $NaCl$	100 kg	15.25	—							
109	— -chlorat	Tonne									London u. Manch.
110	— -chromat, kryst	100 kg	115.00	120.00			115.00	120.00			D
111	— -cyanid, 98 bis 100%	100 „	255.00	260.00			255.00	2[illegible]0.00			„
112	— -hydroxyd, 80% Aetzkali	Tonne	550.00	580.00			550.00	580.00			„
113	— — 88 bis 90 „ „	„	650.00	700.00			650.00	700.00			„
114	— -manganat	100 kg	50.00	—			50.00	—			„
115	— -nitrat, Salpeter, engl. raff.	100 „	401.00	—	401.00	—	401.00	—	401.00	—	London.
116	— — puriss.	100 „									—
117	— -percarbonat	100 „									—
118	— -hypermanganat, Ph. G. IV.	100 „	90.00	100.00	90.00	100.00	90.00	100.00	90.00	100.00	D
119	— -persulfat	kg	4.00	4.50			4.00	4.50			„
120	— -sulfat, reinstes, Ph. G. IV.	100 kg	64.00	—			64.00	—			„
121	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert										
122	48% K_2SO_4	100 kg	8.00	—							V.-S. Stassfurt.
123	— — kryst., 40% K_2SO_4	100 „	6.40	—							„
124	Karnallit										—
125	Kobalt, 98 bis 99%, Stäbe	kg	40.00	—			40.00	—			D
126	Korund	„	1.75	2.00			1.75	2.00			„
127	Kryolith, künstlicher	100 kg	70.00	—			70.00	—			„
128	Kupfer	100 „	150.00	151.00	149.00	150.00	148.50	149.50	147.75	148.75	Metallges. Frkf.-M.
129	—	100 „	157.00	161.00	157.00	160.00	156.00	159.00	155.50	158.50	Eisleben.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Jan. Preise N.	H.	16. bis 31. Jan. Preise N.	H.	1. bis 14. Febr. Preise N.	H.	15. bis 28. Febr. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
130	Kupfer, gew.	Tonne	1471.00	1489.30	1418,00	1472,40	1449.40	1466,00	1441.70	1460,60	London.
131	— bess. ausgewähltes	„	1605.30	1615,50	1600,00	1608,00	1595,00	1600,00	1580,00	1590,00	„
132	— starke Bleche	„	1758.70	—	1758,70	—	1758,70	—	1758,70	—	„
133	— -legierungen:										
134	Cupromangan, 30% Mn, techn. Fe-frei	kg	3,75	4,00	3,75	4,00	3.75	4,00	3,75	4,00	A. Therm.-G. Ess.
135	— -nickel, 40% Ni	„	3,50	4.00			3.50	4.00			D
136	— sulfat, Ia.	100 kg	50.00	—	50,00	—	49,50	50,00	49,50	—	Köln.
137	— —	100 „	48,60	51,30	48,60	51,30	48,60	51,30	48,60	51,30	London.
138	— —	100 „									Manchester.
139	Lanthan-Metall, elektrolyt.	g	38,00	—			38.00	—			D
140	— — pulv.	„	18.00	—			18,00	—			„
141	Lithium-Metall	g	10,00	—			10,00	—			„
142	Magnesium-Metall, Barren	kg	24,00	—			24,00	—			„
143	— -chlorid, techn. (je nach Grösse der										Concordia. chem. F.
144	Bestellung und Art der Verpackung)	100 „	2,60	5,50							Leopoldsh.-Stassf.
145	— -oxyd, Magnesia	100 „									—
146	Mangan-Metall, geschm., C-frei	kg	4,00	5.65	4,00	5,65	4,00	5,65	4.00	5,65	A. Therm.-G. Ess.
147	— -zink, 20% Mn	„	2,50	—	2,50	—	2,50	—	2.50	—	„
148	— -zinn, 45% „	„	4,75	—	4.75	—	4,75	—	4,75	—	„
149	— -superoxyd, siehe Braunstein.										—
150	Mennige, siehe Blei.										—
151	Molybdän-Metall, pulv.	kg	10,00	11,00			10,00	11,00			D
152	— — geschm.	„	300,00	—			300,00	—			„
153	— -glanz	„	3.25	—			3,25	—			„
154	— -säure, pur.	„	5.00	—			5,00	—			„
155	Natrium-Metall	„	4,50	—			4.50	—			„
156	— -bicarbonat	Tonne	148.20	—	148,20	—	148,20	—	148,20	—	London.
157	— —	„	130,40	133,00	130,40	133,00	130,40	133,00	130.40	133.00	Manchester.
158	— -bichromat, pur. cryst.	100 kg	85,00	90.00			85,00	90,00			D
159	— -borax, siehe Borax										—
160	— -carbonat, 58%	Tonne	123,00	—	123,00	—	123,00	—	123 00	—	London.
161	— -chlorat, reinstes	100 kg	200,00	—			200,00	—			D
162	— — Ph. G. IV.	100 „	42,00	—			42,00	—			„
163	— -chlorid, Steinsalz, Kochsalz	Tonne	80,00	—			80,00	—			„
164	— -chromat, techn.	100 kg	55,00	60,00			55,00	60,00			„
165	— -hydroxyd, 76 bis 77%	Tonne	230.00	235,00	230,00	235,00	230.00	235,00	227,50	232,50	Manchester.
166	— — 70%	„	214,70	221,40	214,70	221,40	211.70	221,40	212,00	220,00	„
167	— — 60%	„	186.60	191.70	186,60	191,70	186,60	191,76	189,00	191,30	„
168	— — 70%	„	220,00	225,00	220.00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	London.
169	— -manganat, roh	100 kg	40,00	42,00			40,00	42,00			D
170	— -nitrat, Chilisalpeter	100 „	16,10	16,32	16,24	16,32	16.24	16,32	16,10	16,24	Antwerpen.
171	— — raff.	100 „	16,80	16,92	16,70	16,92	16,70	17,00	16,70	16,80	Hamburg.
172	— — „	100 „	17,90	—	17,90	—	17,90	—	17,90	—	London.
173	— — gew.	100 „	18,50	—	18,50	—	18,50	—	18,50	—	„
174	— -perchlorat, pur.	100 kg	550,00	—			550.00	—			D
175	— -persulfat, puriss.	kg	5,50	—			5,50	—			„
176	Natriumsulfat, roh (Salzkuchen)	100 kg	61,36	—	61,36	—	61,36	—	61,36	—	Manchester.
177	— kryst., Glaubersalz	Tonne									„
178	Nickel-Metall in Barren	kg	3,50	4,00	3,50	4,00	3,50	4,00	3,50	4,00	Metallges. Frkf.-M
179	— — —	Tonne	3476,50	3580,00	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	London.
180	— — Blech	kg					7,50	—			D
181	— — Draht	„					7,50	—			„
182	— -oxyd, schwarz, techn.	„	4,00	—			4.00	—			„
183	— -sulfat, kryst.	100 „					90,00	95,00	90,00	95,00	„
184	— Ammoniumsulfat	100 „									-
185	Osmium-Metall	g	4,50	—			4.50	—			D
186	Palladium	„	4,00	—			4.00	—			„
187	Phosphor, gelb (Stangen)	100 kg	340,00	400,00			340,00	400,00			„
188	— rot (amorph)	100 „	450,00	500,00			450,00	500,00			„
189	Platin (Draht)	g	2.60	—							Heraeus, Hanau.
190	Quecksilber-Metall in Flaschen	34.5 kg	186.60	—	186,60	—	186.60	-	186,60	—	London.
191	— -chlorid	„									—
192	— -chlorür	„									„
193	— -sulfid, Zinnober	„	7,00	—			7,00	—			D
194	Rhodium-Metall	g	10,00	12,00			10.00	12,00			„
195	Rubidium-Metall, pur.	„	20,00	—			20,00	—			„
196	Ruthenium-Metall, Pulver	„	10.00	—			10.00	—			„
197	Rutil	100 kg	220,00	240,00			200,00	210,00			„
198	Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.										—
199	Salpeter, siehe Kaliumnitrat.										—
200	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter		8,00	—			8.00	—			D
201	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			„
202	Säuren: Essigs. Eisessig, 99 bis 100%	100 „	67.00	70,00			67,00	70,00			„
203	— 80%, rein	100 „	53,00	58,00			53,00	58,00			„
204	— 50 „ „	100 „	34.00	39,00			34,00	39.00			„
205	— 50 „ technisch	100 „	27,00	30,00			27.00	30,00			„
206	Fluorwasserstoffs., techn. rein, 55%	100 „	44,00	45,00			44,00	45,00			„
207	— arsenfrei, 40%	100 „	125,00	130,00			125,00	130,00			„
208	Phosphorsäure, glasige	kg	3,10	—			3.10	—			„
209	— chemisch rein, flüssig, 60° Be.	100 „	175.00	180,00			175,00	180,00			„
210	— roh, 40%	100 „	45,00	50.00			45,00	50,00			„
211	Pikrinsäure, kryst.	100 „	280,00	300.00			280,00	300,00			„
212	Pyrogallussäure, Ph. G. IV.	kg	17,00	17,50			17,00	17,50			„
213	Salicylsäure, synth.	„	32,00	—			32.00	—			„
214	Salpetersäure, techn. rein, 40° Be.	100 kg	32,00	—			32.00	—			„
215	— chlorfrei, gereinigt, 40°	100 „	36,00	38,00			36,00	38,00			„
216	Salzsäure, roh	100 „	8,00	12.00			8,00	12.00			„
217	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	9.50	14.50			9,50	14,50			„
218	— — — 23° Be.	100 „	22,00	—			22.00	—			„
219	Schwefelsäure, roh	100 „									
220	— gereinigt, 66° Be., Ph. G. IV.	100 „	24.00	27.00			24,00	27,00			D
221	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	11,00	15,00			11,00	15,00			„
222	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „									—
223	— — — — 21° Be.	100 „									—
224	— reinste	100 „									—

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Jan. Preise N.	H.	16. bis 31. Jan. Preise N.	H.	1. bis 14. Febr. Preise N.	H.	15. bis 28. Febr. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
225	Selen in Stangen	kg	120.00	—							D
226	Silicium, kryst.	„	200.00	250.00			200.00	250.00			„
227	— amorph	„	100.00	120.00			100.00	120.00			„
228	Silber-Metall	„	140.00	—			140.00	—			„
229	— Unze in Pence engl.		$29\frac{5}{16}$	$29\frac{8}{16}$	$27\frac{12}{16}$	$29\frac{4}{16}$	$27\frac{14}{16}$	$28\frac{3}{16}$	$28\frac{1}{16}$	$28\frac{8}{16}$	London.
230	Soda, siehe Natriumcarbonat.										—
231	Steinsalz, siehe Natriumchlorid.										—
232	Strontium-Metall	g									—
233	Tellur in Stangen	kg	450.00	—			450.00	—			D
234	Thallium-Metall	„	110.00	—			110.00	—			„
235	Titan-Metall	„	200.00	—			200.00	—			„
236	Uran-Metall	„	800.00	—			800.00	—			„
237	Vanadium-Metall	g					5,00	—			—
238	Wasserglas-Kalilösung, 28° Bé.	100 kg	20,00	25,00							D
239	— -Natronlösung, 55 bis 50° Bé.	100 „	13,00	16,00			14,00	17,00			„
240	Wasserstoff										—
241	Wismut-Metall, käufl.	kg	17.50	19.00			17,50	19.00			D
242	— — arsenfrei	„	18.50	20.00			18,50	20.00			„
243	Wolfram-Metall, rein, Pulver, 95-95%	„	4,00	—			4,00	—			„
244	— -säure, rein	100 „	1000.00	—			1000.00	—			„
245	Yttrium-Metall	g	14.00	—			14.00	—			„
246	Zink	100 kg	36.75	38.75	36.00	38.00	35.00	35.75	35.00	35.05	Metallges. Frkf.-M.
247	— gew.	Tonne	386.00	388,50	375,75	383.50	359.50	370.50	355.30	360.50	London.
248	— bessere Marken	„	396.20	—	388.50	393.50	370.60	386.00	386.00	370.60	„
249	— gewalztes schlesisches	„	460.00	—	450.00	—	430.00	460.00	430,00	—	„
250	Zinn, Straits	Tonne	2420.50	2182.00	2422.00	2523.00	2477.00	2515.30	2480.00	2528.00	„
251	— englisches	„	2113.00	2566.50	2535.80	2628.00	2587.00	2612.50	2576.70	2617.60	„
252	— Ia. raff. in Blöcken	100 kg	240.00	246.00	242,00	244.00	215.00	246.00	213.00	245.00	Roberton & Bense,
253	— Ia. „ „ Stangen	100 „	242.00	248.00	244,00	246,00	247.00	248.00	245.00	247,00	ZinnwerkeTostedt
254	Zinnober, siehe Quecksilbersulfid.										—
255	Zirkonium-Metall, techn.	kg	400,00	—			400.00	—			D

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Für die Hauptversammlung in Freiburg i. B. ist vorläufig folgende Tageseinteilung aufgestellt:

Mittwoch, 17. April:
8 Uhr abends: Begrüssungsabend.

Donnerstag, 18. April:
9 Uhr: Sitzung.
12 Uhr: Einfaches Mittagessen.
2 Uhr: Sitzung.
Daran anschliessend Besichtigung der Stadt.
8 Uhr: Festessen.

Freitag, 19. April:
$8\frac{1}{2}$ Uhr: Sitzung.
Hiernach warmes Frühstück und Ausflug.

Sonnabend, 20. April:
Ausflug nach Heidelberg.

Folgende Vorträge sind angemeldet:

1. Wilhelm Ostwald-Leipzig: Gedenkrede auf Robert Bunsen.
2. Richard Abegg-Breslau: Eine neue Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten; nach Versuchen von Herrn Bd. Steele.
3. Richard Lorenz-Zürich: Neues über die Elektrolyse geschmolzener Salze.
4. Koelichen-Clausthal: Ueber periodische Stromschwankungen bei der Elektrolyse.
5. von Steinwehr-Clausthal: Ueber gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus gemischten Lösungen.
6. Winteler-Darmstadt: Ueber Perchlorate.
7. K. Elbs-Giessen: Thema vorbehalten.
8. Ernst Riesenfeld-Göttingen: Ueber die elektrolytischen Phänomene an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.
9. Crotogino-Clausthal: Ueber Alkylammoniumverbindungen.
10. Ernst Cohen-Amsterdam: Die Bestimmung der theoretischen Lösungswärme auf elektrochemischem Wege.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 28. März einschliesslich) zu erheben.

Nr. 739. Geipert, Dr. Rudolf, Karlsruhe, Kaiserstrasse 123; durch F. Haber.

Adressenänderung.

Nr. 403. Stockmeier, jetzt: Professor, Nürnberg, Webersplatz 5.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 38. 21. März 1901. VII. Jahrgang.

DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DER ÜBERJODSAUREN ALKALIEN.

Von *Erich Müller*.

(Mitteilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

ie Darstellung überchlorsaurer Salze durch elektrolytische Oxydation der Chlorate ohne Diaphragma in neutraler Lösung und bei kühl gehaltenem Elektrolyten ist, wie Foerster[1]) und Winteler[2]) gezeigt haben, ein unter vorgeschriebenen Bedingungen glatt und mit guter Stromausbeute verlaufender Prozess.

Nicht in gleicher Weise gelingt es, die Jodate in Perjodate elektrolytisch überzuführen. Verfährt man in der gleichen Weise, wie bei der Darstellung der Perchlorate, indem man z. B. eine neutrale gesättigte Lösung von Kaliumjodat ohne Diaphragma elektrolysiert, so bestehen die aus der Versuchszelle entweichenden Gase, wenn man nicht zu hohe Stromdichten und nicht zu verdünnte Lösungen verwendet, fast lediglich aus Sauerstoff, indem der Wasserstoff nahezu vollständig zur Reduktion des Jodates verbraucht wird. Bei andauernder Elektrolyse vermindert sich die Menge des entwickelten Sauerstoffes mehr und mehr, und schliesslich sind die der Zelle entweichenden Gase überhaupt verschwindend gegenüber denjenigen, welche ein von demselben Strome durchflossenes Knallgasvoltameter liefert. Es hat sich ein konstantes Verhältnis von $KJ : KJO_3$ hergestellt, welches je nach der verwendeten Stromdichte variiert, und die nahezu gesamte Stromarbeit besteht nunmehr darin, dass an der Anode KJ in KJO_3 übergeführt, an der Kathode KJO_3 zu KJ reduziert wird.

Die eben geschilderten Verhältnisse sollen durch die folgenden Versuche illustriert werden, welche Herr Professor Foerster vor längerer Zeit angestellt hat, und deren Ergebnisse er mir freundlichst zur Verfügung stellte.

Die Versuche wurden angestellt in kleinen Bechergläsern mit etwa 250 ccm Jodatlösung. Als Anode diente ein glattes, als Kathode ein platiniertes Platinblech. Die Resultate mit glatter und platinierter Kathode unterscheiden sich nur insofern, als bei Verwendung der ersteren Unregelmässigkeiten auftreten, die bei platinierter Kathode in Wegfall kommen[1]). Die Zelle war wie üblich mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen; ein Gasableitungsrohr gestattete, die entweichenden Gase aufzufangen und mit denen zu vergleichen, die ein in denselben Stromkreis geschaltetes Knallgasvoltameter lieferte. Während des Ganges der Elektrolyse wurden zu den angegebenen Zeiten Proben entnommen und das auf Zusatz von H_2SO_4 und KJ ausgeschiedene Jod titrimetrisch mit Thiosulfat bestimmt und auf das gesamte, im Elektrolyten enthaltene Jodat umgerechnet.

Bei dieser Art der Versuchsanordnung kommen also stets beim Arbeiten mit Jodatlösungen durch die Reduktion Jodionen in den Elektrolyten. Diese verhindern vermöge ihrer leichten Entladbarkeit das Ansteigen zu höheren Anodenpotentialen, was unter Umständen zur Oxydation von Jodat zu Perjodat erforderlich sein konnte.

Versuch 1.

Die Lösung enthielt insgesamt 8,226 g, KJO_3.

Stromstärke: 1 Ampère. $D_A = D_K = 0{,}05$ Amp./qcm.

Spannung: 8,9 bald 7,8 Volt.

Dauer Stunden	KJO_3 g	Das Zellengas enthielt von dem im Knallgasvoltameter entwickelten: Wasserstoff %	Sauerstoff %	Jodat reduziert %
1/4	—	15,3	84,0	—
1	6,994	—	—	15
1 1/4	—	14,0	75,0	—
3	5,678	—	—	31
3 1/4	—	24,0	61,0	—
6	3,488	—	—	58
6 1/4	—	43,0	58,0	—
8 3/4	2,923	—	—	65
28 1/2	2,984	43	43	64

1) Diese Zeitschrift 4, Heft 16, S. 386 ff.

2) Diese Zeitschrift 5, Heft 18, S. 217.

1) Vergl. Foerster, diese Zeitschrift 4, S. 538.

Versuch 2.

Die Lösung enthielt insgesamt 17,388 g KJO_3.

Stromstärke: 1 Ampère. $D_A = D_K$ = 0,05 Amp./qcm.

Spannung: 6,3 bis 6,0 Volt.

Dauer Stunden	KJO_3 g	Das Zellengas enthielt von dem im Knallgasvoltameter entwickelten Wasserstoff %	 Sauerstoff %	Jodat reduziert %
1/4	—	1,0	86,0	—
1	15,977	—	—	8,1
1 1/4	—	5,0	77,0	—
2	14,666	—	—	15,8
2 1/2	—	4,0	84,0	—
5 1/4	10,332	—	—	43,4
6	—	7,0	60,0	—
7 3/4	8,266	—	—	52,5
8	—	9,0	47,0	—
9 1/2	6,955(?) Jod abgeschieden	—	—	60,0
24	3,730	22,0	25,0	78,5
33	3,528	26,0	26,0	79,7
	Nach Lösung des Jod 3,828	—	—	78,0

Versuch 3.

Die Lösung enthielt insgesamt 17,388 g KJO_3.

Stromstärke: 0,25 Ampère. $D_A = D_K$ = 0,0125 Amp./qcm.

Spannung: 3,1 bis 2,8 Volt.

Dauer Stunden	KJO_3 g	Das Zellengas enthielt von dem im Knallgasvoltameter entwickelten Wasserstoff %	 Sauerstoff %	Jodat reduziert %
1	—	0,0	74,0	—
2	16,632	—	—	4,3
5	16,128	—	—	7,2
5 1/4	—	0,0	63,0	—
9 1/2	15,312	—	—	11,4
10	—	0,0	60,5	—
25	13,154	0,0	30,0	24,3
47	11,642	0,0	12,0	33,0
56	11,491	—	—	34,0
70	10,886	0,0	Spur	36,8

Die Leichtigkeit, mit der KJO_3 an der Kathode zu KJ reduziert wird, war auch früher ein Hinderungsgrund für die Darstellung jodsaurer Salze aus den Jodiden ohne Diaphragma, indem ein Anwachsen des Jodates eben nur bis zu dem oben erwähnten konstanten Verhältnis statthatte.

Nachdem im Kaliumchromat[1]) ein Mittel gefunden war, diese Reduktion nahezu zum Verschwinden zu bringen, lagen die Aussichten für die Darstellung der Perjodate günstiger, und Versuche in dieser Richtung wurden von mir vor längerer Zeit angestellt. Jedoch ergaben dieselben, dass auch bei Unterdrückung der Reduktion eine Oxydation des Jodates in neutraler Lösung ausblieb, wie die gasanalytische Verfolgung der Vorgänge zeigt.

Aus folgendem Versuch geht dies hervor.

Versuch 4.

Apparat: Standcylinder aus Glas, fassend 130 ccm, luftdicht verschlossen durch einen Gummistopfen. Durch letzteren sind geführt die in Glas geschmolzenen Zuleitungsdrähte für die beiden Elektroden, ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr.

Die beiden Elektroden bestehen aus glatten Platinblechen (2 × 5 qcm einseitig).

$D_A = D_K$ = 0,2 Amp./qcm.

Lösung: 100 ccm H_2O, 3 g KJO_3, 0,1 g K_2CrO_4 neutral.

In den Stromkreis ist ein Knallgasvoltameter eingeschaltet.

Dauer Minuten	Knallgas O_2 H_2 ccm	Zellengas O_2 H_2 ccm	Temperatur	Ampère	Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung
15	70,9 23,6 47,3	70,9 23,6 47,3	20°	2,0	0,0 %	0,0 %	100 %
30	77,6 25,9 51,7	77,5 25,7 51,8	20°	2,0	0,8 „	0,0 „	99,2 %

Auf Grund dieses Ergebnisses hatte ich vor etwa zwei Jahren von den Versuchen, Perjodat elektrolytisch zu gewinnen, Abstand genommen, zumal auch die Ueberlegung, dass Perjodat und Perchlorat zwei Verbindungen von ausserordentlich verschiedener Stabilität sind, es sehr unwahrscheinlich machte, dass beide unter den gleichen Bedingungen entstehen sollten.

Neuerdings fand ich bei dem Studium, welchen Einfluss die Alkalität des Elektrolyten auf die, die kathodische Depolarisation hindernde Wirkung eines Zusatzes löslicher Chromate hat, dass in alkalischen Lösungen von Jodaten eine Vermehrung des aktiven Gesamtsauerstoffes eintrat, wie Versuch 5 (S. 511) lehrt.

Eine Ausnutzung des Elektrolytsauerstoffes hatte also hier ohne Zweifel stattgefunden. Gleichzeitig bemerkt man jedoch, dass in alkalischen Lösungen trotz des Chromatzusatzes die Reduktion nicht ausbleibt.

1) Diese Zeitschrift **5**, S. 469.

Versuch 5.

Apparat: wie Versuch 4.

Lösung: 100 ccm Wasser + 6 g KJO_3 + 0,1 g K_2CrO_4 + 3 g KOH.

$D_A = D_K$ = 0,2 bis 0,35 Amp./qcm.

Dauer Minuten	Knallgas ccm			Zellengas ccm			Temperatur	Ampère	Ausbeute	Reduktion	Sauerstoffentwicklung
	Summe	O_2	H_2	Summe	O_2	H_2					
15	74,6	24,9	49,8	49,6	10,4	39,2	17°	2,0	36,9%	21,3%	41,8%
30	74,7	24,9	49,8	53,4	12,4	41,0	17°	2,0	32,5 „	17,7 „	49,8 „
60	78,6	26,2	52,4	69,4	20,1	49,3	18°	3,5	17,4 „	5,9 „	76,7 „

Wenn auch aus Versuch 5 hervorging, dass durch Erhöhung der Stromdichte von 0,2 auf 0,35 Amp./qcm die Reduktion vermindert wurde, so schien es doch zweckmässiger, um die Bedingungen für die Perjodatbildung quantitativ zu verfolgen, unter Zuhilfenahme eines Diaphragmas wie folgt zu arbeiten.

Als Kathodenraum wurde eine kleine, etwa 60 ccm fassende Pouckallsche Thonzelle benutzt, die in einem als Anodenraum dienenden Becherglase stand. Die Anode umgaben 200 ccm einer Jodatlösung verschiedener Alkalität, die Kathode reine Natronlauge von einem Titer, der dem der Anodenlauge gleich war.

Die zwei Anoden, an entgegengesetzten Seiten der Thonzelle aufgehängt, waren glatte Platinbleche, ein jedes von einer einseitigen Oberfläche von $2,8 \times 4,6$ qcm, beide wirksam mit 25,76 qcm.

Als Kathode diente ein cylindrisch aufgerolltes Platinblech, $4,1 \times 4,3$ qcm, einseitig ausgenutzt.

Bei den Versuchen, die unter Kühlung ausgeführt werden mussten, stand das den Elektrolyten fassende Becherglas in einem Gefäss mit Ueberlauf, in das beständig Leitungswasser floss (ich benutzte ein Exsikkatorgefäss ohne Deckel mit seitlichem Ansatz zum Evakuieren). Beim Arbeiten mit höheren Temperaturen hing das Elektrolysiergefäss in einem Becherglas mit Wasser, das durch einen Brenner geheizt wurde. Es war nicht angängig, die Flamme direkt unter die Versuchszelle zu stellen, da das ausgeschiedene Perjodat Stossen verursachte.

Genannte Ausscheidung verhinderte auch die quantitative, zeitliche Verfolgung der Perjodatbildung durch in bestimmten Zeitintervallen entnommene Proben, und ich musste mich darauf beschränken, nur am Schluss eines jeden Versuches die Ausbeute an hinzugekommenem aktiven Sauerstoff zu bestimmen.

Dies geschah so: Von der zu elektrolysierenden Lösung des Jodates wurden vor Beginn des Versuches genau 2 ccm mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfat titriert. Dann wurden 200 ccm dieser Lösung zur Elektrolyse verwandt, nach beendigtem Versuche der Niederschlag unter Zuhilfenahme von verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und mit dem übrigen Elektrolyten zu 500 ccm aufgefüllt. Von diesen 500 ccm wurden genau 5 ccm mit H_2SO_4 und KJ versetzt und das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung titriert. Die Differenz der Cubikcentimeter verbrauchter Thiosulfatlösung nach und vor der Elektrolyse mal dem Thiosulfatsauerstofftiter mal 100 gab dann die Zunahme an aktivem Gesamtsauerstoff. Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Art der Bestimmung auf die Reinigung der Thonzelle Wert gelegt wurde.

I. Einfluss der Alkalität[1]).

Stromstärke: 2 Amp.

Dauer: etwa zwei Stunden.

Thiosulfattiter: 1 ccm = 0,00082285 g O.

D_A = 0,077 Amp./qcm.

Versuch 6.

1% $NaOH$.

Temperatur: 16° C.

Spannung: 7,5 Volt.

Lösung: 196 ccm wässerige Lösung von KJO_3 und $NaOH$.

2 ccm = 29,62 ccm Thiosulfit,

1 „ = 2,58 „ $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Nach $1^1/_4$ Stunde trübt sich der Elektrolyt. An den Anoden zeigen sich weisse Krusten, welche von Zeit zu Zeit abfallen.

1) Die Verhältnisse, die bei neutralen Lösungen eintreten, ersieht man aus Versuch 4. Ein Versuch, Jodat in neutraler Lösung mit Diaphragma zu elektrolysieren, wurde nicht zu Ende geführt, da der Elektrolyt während des Versuches nicht neutral blieb, und da wegen der Schwerlöslichkeit des Jodates die Spannung sehr hoch stieg.

Nach 2 Stunden unterbrochen und Elektrolyt zu 500 ccm aufgefüllt.

5 ccm = 29,9 ccm Thiosulfat = ... 2,46032 g O (in 500 ccm),
vor der Elektrolyse . . 2,3885 „ „
0,07182 g O

hinzugekommen. Im Kupfervoltameter ausgeschieden 4,93 g Cu = 1,240 g O.

Stromausbeute an aktivem Sauerstoff: 5,79%.

Versuch 7.

2% $NaOH$.

Temperatur: 14 bis 15° C.

Spannung: 5,3 Volt.

Lösung: 200 ccm wässerige Lösung von KJO_3 und $NaHO$.

2 ccm = 23,66 ccm Thiosulfat,
1 „ = 5,1 ccm 1/10 n. H_2SO_4.

Nach 3/4 Stunden schwache Trübung; die Elektroden bedecken sich schon nach 20 Minuten mit weissen Krusten, die abfallen.

Nach 2 Stunden unterbrochen. Am Boden des Becherglases weisser Niederschlag. Der Elektrolyt wird unter Zuhilfenahme von H_2SO_4 zu 500 ccm aufgefüllt.

5 ccm = 26,05 ccm Thiosulfat (von 500 ccm),
vor der Elektrolyse 2 „ = 23,66 „ „
(von 200 ccm), 2,39 ccm Thiosulfat
= 0,19666 g hinzugekommener aktiver Sauerstoff. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 4,87 g Cu = 1,225 g O; Stromausbeute 16,05%.

Versuch 8.

4% $NaOH$.

Temperatur: 16° C.

Spannung: 4,65 Volt.

Lösung: 200 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und $NaOH$.

2 ccm = 25,35 ccm Thiosulfat,
1 „ = 11,22 „ 1/10 n. H_2SO_4.

Der Elektrolyt trübt sich nach einer Stunde milchig. Krustenbildung an den Anoden. Am Schluss starker weisser Bodensatz.

Nach 2 Stunden unterbrochen. Der Elektrolyt unter Zuhilfenahme von verdünntem H_2SO_4 zu 500 ccm aufgefüllt

5 ccm = 28,95 ccm Thiosulfat (von 500 ccm),
vor der Elektrolyse 2 „ = 25,35 „ „
(von 200 ccm) 3,60 ccm Thiosulfat
= 0,29623 g hinzugekommener aktiver Sauerstoff. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 4,69 g Cu = 1,179 g O; Stromausbeute 25,13%.

Versuch 9.

8% $NaOH$.

Temperatur: 12° C.

Spannung: 5,05 Volt.

Lösung: 200 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und $NaOH$.

2 ccm = 19,6 ccm Thiosulfat,
1 „ = 20,1 „ 1/10 n. H_2SO_4.

Nach 20 Minuten bedecken sich die Anoden mit Perjodatkrusten, nach 3/4 Stunden milchige Trübung des gesamten Elektrolyten. Die Alkalität in dem Anodenraum war am Schluss der Elektrolyse folgende:

1 ccm = 17,05 ccm 1/10 n. H_2SO_4 = 9,97 ccm Thiosulfat, 0,0082 g O*.

Nach 2 Stunden unterbrochen. Reichlicher weisser Niederschlag am Boden. Zu 500 ccm gelöst

5 ccm = 23,20 ccm Thiosulfat = 1,909 g O
+ 0,0082 g O*,
1,9172 g O,
vor der Elektrolyse . . . . 1,6128 „ „
0,3044 g hinzugekommener aktiver Sauerstoff. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 4,60 g Cu = 1,157 g O; Stromausbeute 26,31%.

II. Einfluss der Acidität.

Versuch 10.

Temperatur: 13° C.

Spannung: 5,8 Volt.

Lösung: 198 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und H_2SO_4

1 ccm = 12,4 ccm Thiosulfat,
1 „ = 5,5 „ 1/10 n. KOH.

Nach 2 Stunden unterbrochen; zu 500 ccm aufgefüllt

2 ccm = 9,8 ccm Thiosulfat = 2,01598 g O für 500 ccm, vor der Elektrolyse 2,02025 „ „
— 0,00427 g O verloren gegangen. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 4,7 g Cu = 1,182 g O.

III. Einfluss der Stromdichte.

Bezüglich der Trübung und der Ausscheidung von Perjodatkrusten gilt hier das Gleiche wie bei den vorangehenden Versuchen mit stärker alkalischen Lösungen.

Versuch 11.

3 % *NaOH*. $D_A = 0{,}077$ Amp./qcm.

Stromstärke: 2 Amp.

Temperatur: 14° C.

Spannung: 5,5 Volt.

Lösung: 199 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und *NaOH*

2 ccm = 18,9 ccm Thiosulfat,

1 „ = 7,42 „ $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Nach 2 Stunden unterbrochen, zu 500 ccm gelöst

5 ccm = 21,4 ccm Thiosulfat = 1,760899 g *O* in 500 ccm, vor der Elektrolyse 1,54741 g *O*,

0,213489 g hinzugekommen. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 5,32 g *Cu* = 1,338 g *O*; Stromausbeute 15,94 %.

Versuch 12.

3 % *NaOH*. $D_A = 0{,}154$ Amp./qcm.

Stromstärke: 4 Amp.

Temperatur: 16 bis 17° C.

Spannung: 6,3 Volt.

Lösung: 200 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und *NaOH*.

2 ccm = 17,53 ccm Thiosulfat,

1 „ = 7,6 „ $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Nach einer Stunde unterbrochen, zu 500 ccm gelöst

5 ccm = 20,22 ccm Thiosulfat = 1,6638 g *O* (in 500 ccm), vor der Elektrolyse 1,44256 g *O* (in 200 ccm) 0,22124 g *O* hinzugekommen. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 6,0 g *Cu* = 1,509 g *O*; Stromausbeute 14,66 %.

Versuch 13.

(Vergl. hierzu Versuch 7.)

8 % *NaOH*. $D_A = 0{,}154$ Amp./qcm.

Stromstärke: 4 Amp.

Temperatur: 15° C.

Spannung: 5,75 Volt.

Lösung: 200 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und *NaOH*

2 ccm = 17,5 ccm Thiosulfat,

1 „ = 20,1 „ $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Nach einer Stunde unterbrochen.

Die Alkalität der Anodenlauge war nach Beendigung

1 ccm = 16,7 ccm $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 = 6,6 ccm Thiosulfat = 0,00543 g *O**.

Zu 500 ccm gelöst

5 ccm = 20,7 ccm Thiosulfat = 1,70329 g *O* (in 500 ccm) + 0,00543 „ „

1,70872 g vor der Elektrolyse . . . . . = 1,43998 „

0,26874 g *O* hinzugekommen. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 5,80 g *Cu* = 1,459 g *O*; Stromausbeute 18,42 %.

IV. Einfluss der Temperatur.

Zu diesen Versuchen diente aus weiter unten ersichtlichen Gründen aus metallischem Natrium und Wasser hergestellte Natronlauge.

4 % *NaOH*.

Stromstärke: 2 Amp.

Dauer: 2 Stunden.

$D_A = 0{,}077$ Amp./qcm.

Versuch 14.

Temperatur: 12 bis 13° C.

Spannung: 5,05 Volt.

Lösung: 200 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und *NaOH*

2 ccm = 26,0 ccm Thiosulfat,

1 „ = 10,07 „ $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Nach einer Stunde Trübung, später weisser Niederschlag.

Nach 2 Stunden unterbrochen, zu 500 ccm gelöst

5 ccm = 29,7 ccm Thiosulfat (von 500 ccm),

vor der Elektrolyse 2 „ = 26,6 „ „ (von 200 ccm)

3,7 ccm Thiosulfat = 0,304454 g *O* hinzugekommen. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 4,7 g *Cu* = 1,1823 g *O*; Stromausbeute 25,75 %.

Versuch 15.

Temperatur 52 bis 54° C.

Spannung: 3,6 Volt.

Lösung: 200 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und *NaOH*

2 ccm 26,0 ccm Thiosulfat,

1 „ 10,2 „ $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Eine Trübung des Elektrolyten trat nur in geringem Maasse ein. Der entstehende weisse Niederschlag war dichter als bei den Versuchen in der Kälte.

Nach 2 Stunden unterbrochen, zu 500 ccm gelöst.



5 ccm = 27,3 ccm Thiosulfat (von 500 ccm),
vor der Elektrolyse 2 „ = 26,0 „ „
(von 200 ccm) 1,3 ccm Thiosulfat
= 0,1069705 g O hinzugekommen. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 4,4 g Cu = 1,1069 g O; Stromausbeute 9,67 %.

Versuch 16.

Temperatur: 82 bis 86° C.

Spannung: 3,5 Volt.

Lösung: 200 ccm einer wässerigen Lösung von KJO_3 und $NaOH$

2 ccm = 27,6 ccm Thiosulfat,
1 „ = 10,35 „ $^1/_{10}$ n. H_2SO_4.

Keine Trübung des Elektrolyten wahrnehmbar. Dagegen hatte sich eine geringe Menge des weissen Niederschlages in sehr dichter Form auf dem Boden des Becherglases ausgeschieden.

Nach 2 Stunden unterbrochen. Zu 500 ccm gelöst

5 ccm = 27,75 ccm Thiosulfat (von 500 ccm),
vor der Elektrolyse 2 „ = 27,60 „ „
(von 200 ccm) 0,15 ccm Thiosulfat
= 0,012342 75 g O hinzugekommen.

Stromausbeute 1,14 %.

Aus dieser Reihe von Versuchen ergeben sich als für die elektrolytische Perjodatbildung günstige Bedingungen:

tiefe Temperatur,
niedrige Stromdichte,
mindestens 4 % alkalische Lösungen.

Dass man sich zweckmässig möglichst gesättigter Lösungen bedient, erscheint selbstverständlich.

Es wurden bei den Versuchen 7 bis 16 absichtlich Jodat und Hydroxyd verschiedener Alkalimetalle verwandt, um dem Herabdrücken des Löslichkeitsproduktes des Jodates eines Alkalimetalles durch Hinzufügen des Hydroxydes des gleichen Metalles vorzubeugen.

Die Natronlauge war in allen Fällen chlorfrei. In Versuch 14, 15 und 16 wurde dieselbe aus metallischem Natrium und Wasser hergestellt, da die Gegenwart von Cl- und SO_4-Ionen auch in neutralen Lösungen eine Perjodatbildung herbeiführt, und die Vermutung entstand, dass Verunreinigungen der Lauge die Veranlassung zur Oxydation des Jodates geben konnten.

Das bei den Versuchen in der Kälte ausgeschiedene Salz ist voluminös. Beim Verdünnen mit viel Wasser und gleichzeitigem Kochen der alkalischen Lösung scheidet es sich in feinverteiltem mehligen Zustande aus. Man kann es dann durch den Heisswassertrichter filtrieren und mit heissem Wasser auswaschen. Es ist ein basisches Salz der Ueberjodsäure.

Arbeitet man mit Kaliumjodat und Kalilauge, so scheidet sich das Kaliumperjodat erst beim Neutralisieren der Lösung aus.

Das Natriumsalz wurde durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Natronlauge in der Hitze gereinigt. Abgewogene Mengen wurden dann mit verdünnter Schwefelsäure und mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

0,1171 g gebrauchten so 31,8 ccm Thiosulfat (1 ccm = 0,0007939 g O) = 21,58 % O.

0,1155 g gebrauchten 31,4 ccm Thiosulfat (1 ccm = 0,0007939 g O) = 21,58 % O.

0,1115 g gebrauchten 30,0 ccm Thiosulfat (1 ccm = 0,00080544 ccm O) = 21,67 % O.

Die Basizität des Salzes versuchte ich in der Weise zu bestimmen, dass eine abgewogene Menge mit Wasser übergossen und in der Hitze unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 titriert wurde. Die Titration ist jedoch hierbei sehr erschwert, da der Indikator zerstört wird.

Ich machte die Beobachtung, dass Perjodat durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zerstört wird, und benutzte diesen Umstand zur Bestimmung der Alkalität wie folgt.

Etwa 20 ccm einer dreiprozentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wurden mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn genau neutralisiert, dann eine abgemessene Menge $^1/_{10}$ n. H_2SO_4 hinzugegeben, und in diese Lösung das abgewogene Perjodat gespült, was Aufschäumen verursachte. Es wurde dann eine Zeit lang erwärmt, bis die Reaktion zu Ende war und mit $^1/_{10}$ n. $NaOH$ zurücktitriert.

0,2651 g brauchten so 16,1 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 18,8 % Na_2O.

0,6427 g brauchten 39,25 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 18,93 % Na_2O.

Das von mir erhaltene Natriumperjodat enthält also im Mittel 18,86 % Na_2O und 21,60 % aktiven Sauerstoff.

Das bekannte und beständige dimesohyperjodsaure Natrium $Na_4J_2O_9 + 3$ aq., welches



man durch Einleiten von Chlor in heisse alkalische Lösungen von Natriumjodat erhält, enthält 13,23 % Na_2O und 23,53 % O.

Wir haben es also hier mit einem weit basischeren Salz zu thun. Besser entspricht es in seiner Zusammensetzung dem Trinatriumperjodat oder mesohyperjodsaurem Natrium $4\ Na_3JO_5 + 5$ aq., das aus dem metahyperjodsauren Natrium und heisser Natronlauge entsteht und 20,77 % Na_2O und 21,60 % O enthält.

Das Kaliumsalz wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Im Kohlensäurestrom erhitzt, gaben 0,3081 g 67,0 ccm Sauerstoff bei 754 mm Barometerstand und 16° C., d. i. 0,088175 g O = 28,26 %, berechnet für KJO_4 27,83 %.

In verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Jodkalium versetzt, wurden zur Titration des ausgeschiedenen Jods gebraucht auf 0,2831 g 99,0 ccm Thiosulfat (1 ccm = 0,0007939 g O) = 0,078596 g O = 27,76 % berechnet für KJO_4 27,83 %.

Um schliesslich festzustellen, ob die elektrolytische Bildung von Perjodat auch in neutraler Lösung eintritt, wenn eine sehr konzentrierte Lösung von Jodat unter Anwendung hoher Stromdichte elektrolysiert wird, wurde das äusserst leicht lösliche Lithiumjodat angewandt. Es wurde aus dem Lithiumjodid durch Elektrolyse hergestellt und entsteht bei Gegenwart von Chromat mit vorzüglicher Ausbeute.

Versuch 17.

Darstellung von Lithiumjodat aus Lithiumjodid durch Elektrolyse ohne Diaphragma.

Apparat: Batterieglas, fassend 500 ccm Flüssigkeit, verschlossen durch einen luftdicht schliessenden Gummistopfen, durch den die Zuleitungen zu den Elektroden und das Gasableitungsrohr geführt sind.

Elektroden: Platinbleche, eine Anode zwischen zwei Kathoden.

Anode: 4,4 × 6,7 qcm einseitige Oberfläche.
Jede Kathode 13,5 qcm einseitige Oberfläche.
Stromstärke: 3,0 bis 3,5 Amp. } Der Versuch
Temperatur: 18 bis 31° C. } ging über Nacht.
Spannung: Bei 3,5 Amp. 5,1 Volt.
D_A = etwa 0,13 Amp./qcm.
D_K = etwa 0,59 " "

Lösung: 80 g LiJ gelöst zu 400 ccm mit Wasser + 0,36 g Li_2CrO_4.

Durch Vergleich der aus der Versuchszelle entweichenden Gase mit denen aus einem in denselben Stromkreis geschalteten Knallgasvoltameter wurde in der üblichen Weise die Ausbeute berechnet.

Dauer Stunden	Ausbeute	Reduktion	Sauerstoff-entwicklung
1	96,4 %	0,9 %	2,7 %
2	95,8 "	0,0 "	4,2 "
17½	97,4 "	0,2 "	2,4 "
20	97,2 "	0,3 "	2,5 "
26½	45,5 "	0,0 "	54,5 "

Nach Beendigung des Versuches wurde der Elektrolyt zu 500 ccm aufgefüllt. 1 ccm = 57,8 ccm Thiosulfat (1 ccm = 0,00082285 ccm O) = 23,78 g Sauerstoff in 500 ccm. Im Kupfervoltameter niedergeschlagen 99,8 g Cu = 25,10 g O = 94,74 %, Ausbeute = 90,66 g $LiJO_3$.

$LiJO_3$ fällt aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in der Kälte als käsiger Niederschlag aus, der in der Hitze krystallinisch wird.

Versuch 18.

Elektrolyse des Lithiumjodats.

Hierzu diente ein dem in „Zeitschr. f. anorgan. Chem." XXII, 1899, S. 47 beschriebenen, ähnlicher Apparat, der eine gute Kühlung der Anode sowohl wie der Kathode gewährleistete. Ein Glascylinder, der ca. 110 ccm fasste, wurde auf beiden Seiten durch Gummistopfen verschlossen. Die Axe des Cylinders bildete ein Glasrohr, das durch centrale Bohrungen der Stopfen geführt war. Um dieses war ein als Anode dienender Platindraht gewunden, während die Kathode, ebenfalls aus Platin, als Blechmantel an der Wandung des Glascylinders anlag. Der ganze Apparat tauchte in Eiswasser, und auch das axiale Kühlrohr war von solchem durchflossen. Der Gang der Elektrolyse wurde gasanalytisch wie Versuch 17 verfolgt.

Lösung: 40 g $LiJO_3$ in 80 ccm H_2O gelöst.
Temperatur: 7 bis 8° C.
D_A = 1,5 Amp./qcm.
D_K = 0,066 Amp./qcm.

Dauer Min.	Ausbeute	Reduktion.	Sauerstoff-entwicklung	Ampère.
60	5,1 %	0,5 %	94,4 %	2
75	3,6 "	0,0 "	96,4 "	2
90	3,0 "	0,1 "	96,9 "	2
105	3,8 "	1,2 "	95,0 "	4
120	1,9 "	1,0 "	97,1 "	4
135	4,0 "	1,3 "	94,7 "	7



Spurenweise hatte also auch hier in neutraler Lösung eine Oxydation stattgefunden, jedoch konnte Perjodat nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Ausser der in den bisherigen Versuchen geschilderten elektrolytischen Bildung von Perjodat in alkalischen Lösungen von Jodat, die man als eine primäre elektrolytische bezeichnen kann, ist es auch möglich, die Entstehung von Perjodat in neutralen Lösungen an der Anode hervorzurufen, wenn man dem jodathaltigen Elektrolyten chemische Verbindungen hinzufügt, die ihrerseits in neutralen Lösungen der anodischen Oxydation unterliegen. Man könnte vielleicht diese Erscheinung als elektrolytische Autoxydation bezeichnen.

So entsteht Perjodat bei der Elektrolyse in neutraler Lösung

1. neben Hypochlorit und Chlorat analog der rein chemischen Bildung bei Gegenwart von Cl-Ionen in der Hitze,

2. neben Persulfat bei Gegenwart von SO_4-Ionen,

3. neben Perchlorat bei Gegenwart von ClO_3-Ionen,

4. in geringer Menge bei Gegenwart von NO_3-Ionen, wobei noch festzustellen ist, ob hier nicht das bei der Elektrolyse durch Reduktion an der Kathode gebildete salpetrigsaure Salz das wesentliche ist.

Diese Erscheinungen bedürfen noch des eingehenderen Studiums, mit dem ich gegenwärtig beschäftigt bin. Ich möchte sie hier jedoch schon andeuten, da sie bei elektrochemischen Oxydationsprozessen unter Umständen von nicht geringer Wichtigkeit sein können.

Dresden, den 10. Februar 1901.

(Eingegangen: 11. Februar.)

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Jena. Von den Professoren der Mathematik und Physik ist eine kleine Schrift, „Ratschläge für die Kandidaten des höheren Lehramts in Mathematik und Physik an der Universität Jena“ zusammengestellt, die den Interessenten gratis abgegeben wird, ein Vorgehen, das in den verschiedenen Zweigen des naturwissenschaftlichen Studiums durchaus Nachahmung verdient. An den meisten Technischen Hochschulen ist durch den offiziellen Stundenplan diesem Bedürfnis Rechnung getragen; durch eine derartige Einrichtung dürfte manches verbummelte Semester, veranlasst durch Belegen falscher, dem angehenden Studenten unverständlicher Kollegs vermieden werden.

Leipzig. G. Bredig habilitierte sich für Chemie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Unter Hinweis auf die Anzeige in Heft 37 wird ergänzend mitgeteilt:

Der Vortrag 7 (Elbs) behandelt die elektrochemische Reduktion von Ketonen.

Vortrag Nr. 11. Löb-Bonn: Ueber elektrothermische Reaktionen.

Vortrag Nr. 12. Bose-Breslau: Ueber die freie Bildungsenergie des Wassers und eine neue lichtempfindliche Elektrode.

Vortrag Nr. 13. R. von Lieben-Göttingen: Demonstration eines elektrochemischen Phonographen (nach Versuchen von W. Nernst und R. v. Lieben).

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 798. Tepelmann, B., Verlagsbuchhändler, in Firma Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Adressenänderung.

Nr. 558. Goldschmidt, jetzt: Christiania, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 39. 28. März 1901. VII. Jahrgang.

DIE ENTWICKLUNG DER KUNSTKOHLENFABRIKATION.

Von Dr. *Julius Zellner*.



Die Fabrikation der künstlichen Kohlenkörper für elektrotechnische Zwecke ist eine Spezialindustrie halb mechanischer, halb chemischer Art, deren Produkte sowohl bei der physikalischen, als auch bei der chemischen Ausnutzung des elektrischen Stromes eine Rolle spielen. Infolgedessen nimmt sie in doppelter Hinsicht eine Zwischenstellung ein. Da aber ihre Entwicklung besonders mit dem Aufschwung der praktischen Elektrochemie zusammenhängt, dürfte eine Darstellung ihrer Entstehung und ihres gegenwärtigen Zustandes in dieser Zeitschrift ihre Berechtigung haben.

Ihren Ausgang nahm die Kunstkohlenfabrikation von der Herstellung der sogen. Lichtkohlen. Davy hatte zur Erzeugung des Lichtbogens Holzkohlenstäbe verwendet (1810). Diese hatten natürlich nur eine kurze Brenndauer und wurden von Foucault durch gesägte Retortengraphitstäbe ersetzt. Aber auch diese bewährten sich nicht, da die ungleiche Beschaffenheit und der Aschengehalt des Materials die Ruhe des Lichtbogens nachteilig beeinflussten. Ausserdem war ihre Herstellung mühsam und kostspielig. Man dachte deshalb bald daran, die Kohlenstäbe aus künstlich geformter Kohle herzustellen, und diese ersten Versuche wurden in England unternommen.

Staite und Edwards nahmen 1846 ein englisches Patent zur Herstellung von Kohlen, indem pulverisirter Koks, der mit Zuckerlösung zu einer plastischen Masse gemischt war, unter starkem Druck geformt und bei Luftabschluss geglüht wurde. Die harte Kohle wurde mit Zuckerlösung imprägniert und abermals geglüht, um sie dichter zu machen. Von Anfang an zeigten sich die Schwierigkeiten, den beiden Hauptforderungen nachzukommen, welche an eine gute Kohle zu stellen sind: Aschenfreiheit und Dichte (Leitungsvermögen). Bald darauf erhielt Leonolt ein englisches Patent (1849) auf die Herstellung von Kohle, welche in der Weise erfolgte, dass eine Mischung von zwei Teilen Retortenkohle, zwei Teilen Holzkohle und einem Teil Teer hergestellt, dieselbe in Formen gepresst und stark geglüht wurde (30 Stunden lang). Ausserdem wurde die fertige Kohle durch Behandlung mit Säuren zu reinigen versucht. Watson und Slater verfuhren in ähnlicher Weise (1850). Den Aschengehalt suchten Lacassagne und Thiers durch Behandlung mit schmelzenden Aetzalkalien und darauffolgendes Waschen zu beseitigen, worauf die Kohle noch bei Rotglut mit Chlor behandelt wurde, um gewisse Basen zu entfernen. Der Engländer Curmer suchte die Aschenfreiheit auf einem rationelleren Wege zu erreichen; er nahm Russ als Rohmaterial und Benzin und Terpentinöl als Bindesubstanzen. Die so erhaltenen Stäbe waren rein, hatten aber wieder den anderen Fehler: grosse Porosität, weshalb er genötigt war, die gebrannten Kohlen nochmals mit verkokenden Substanzen zu imprägnieren (wie Harz, Sirup und dergl.) und nochmals zu brennen [1]).

Ein gewisser Bühring aus Hamburg soll um diese Zeit in London mit einem englischen Konsortium eine Kohlenfabrik errichtet haben, die aber wieder einging.

Inzwischen hatten Schönbein [2]) und Bunsen [3]) die Kohle als geeignetes Material für galvanische Elemente eingeführt, und damit war ein neuer Anstoss zur Herstellung künstlicher Kohlenkörper gegeben. Bunsen selbst giebt die Vorschrift: zwei Teile backende Steinkohle und einen Teil Koks wohl zu mischen und in Eisencylindern auf Rotglut zu erhitzen.

Natürlich waren diese Kohlencylinder noch sehr porös, weshalb Reiset [4]) und Schmidt [5]) sie mit konzentrierter Zuckerlösung oder Teer tränkten und nochmals glühten. Gressler [5]) ver-

1) Vergl. l'éclairage électrique von H. Fontaine, deutsch von F. Ross, 1878. Litteraturangaben fehlen.

2) Pogg. Annal., 1840.

3) Ebenda, 1842.

4) Ann. Chim. Phys., 1843.

5) Martin, Repertorium der Galvanoplastik und Galvanostegie. Wien 1856. Leider fehlen Litteratur- und Patentangaben.

wandte das einzig rationelle Bindemittel, nämlich Teer, als Kohlenmaterial benutzte er gemahlenen Koks, und beschreibt überhaupt seine Fabrikation als eine für die damaligen Verhältnisse ganz zweckentsprechende. Ausserdem befassten sich um diese Zeit und weiterhin noch Dr. Schubert in Würzburg, sowie Eckling[1]) und Hesz in Wien mit der Herstellung von Batteriekohlen. Nach wie vor waren und sind auch heute noch Prismen aus gesägter Retortenkohle in Verwendung[2]), welche sich haltbarer zeigte als die Presskohle, wie sie früher hergestellt wurde. Seit 1868 nahm die Fabrikation der Batteriekohlen in verschiedenen Formen zu, da um diese Zeit das Leclanché-Element erfunden wurde. Etwas später (1876) wurden die Braunsteincylinder eingeführt, eine wenig glückliche Neuerung, die aber viel Anklang fand. Die geringe Haltbarkeit der Batteriekohlen, sowie die rasche Verbrennung der Lichtkohlen älterer Erzeugung hatten ihre Begründung in demselben Fehler ihrer Fabrikationsweise: da man zu geringe Pressdrucke anwandte und infolgedessen zu viel Bindematerial nehmen musste, waren die so hergestellten Kohlenkörper viel zu porös. Man war genöthigt, sie mit organischen Substanzen zu imprägnieren und nochmals zu brennen, was natürlich die Herstellungskosten sehr erhöhte. Ausserdem war die Glühtemperatur meist zu niedrig[3]). Dem Bedarf entsprechend, war bis zu Ende der siebziger Jahre die uns beschäftigende Industrie nicht über den Rahmen grösserer Laboratoriumsarbeit hinausgekommen.

Der Aufschwung der Kohlenindustrie ging wieder zunächst von der Herstellung der Kohlen für die elektrische Beleuchtung aus. Dieselbe war durch Jablochkoff (1876) in ein neues Stadium gebracht worden, nachdem zu Ende der sechziger Jahre durch Pacinotti, Siemens und Gramme die Grundlage zur Entwicklung der Elektrotechnik gelegt worden war. Carré (in Paris), dessen Versuche mit jener wichtigen Epoche zusammenfielen, hat wohl das Hauptverdienst um die Entwicklung der Kunstkohlenfabrikation. Die wesentlichen Prozeduren: Mahlung, Mischung mit Bindemitteln, Pressen und

1) Martin, l. c.

2) Firma Gerling, Hannover.

3) Vergl. G. Brion, Annal. de Phys. 59.

darauffolgendes Glühen, hat er bereits 1876 und 1877 präzise angegeben[1]). In Hinblick auf die auf belgischem und französischem Boden grossgewordene Brikettindustrie war allerdings die Anwendung dieser Verfahren naheliegend, immerhin waren aber mit dem anderen Zweck auch andere Anforderungen an die Rohmaterialien, ihre chemische und maschinelle Bearbeitung gestellt, und wenn Carré auch bereits zahlreiche Vorgänger auf diesem Gebiete hatte, so war er doch der Erste, welcher die Herstellung der Kunstkohle fabrikmässig betrieb. Er hat auch versucht, die Eigenschaften der Kohlen durch Imprägnierung mit unorganischen Körpern[2]) zu verbessern, und führte die später so allgemein adoptierte Anwendung der Borsäure ein, welche lange nachher J. Hadden und Douglas William in London, und auch Stiens in Deutschland[3]) patentiert wurde. Um dieselbe Zeit begannen auch Archereau und Napoli[4]), sowie Gaudoin[5]) (dieser in Gemeinschaft mit Gramme) die Erzeugung der Lichtkohlen. Napoli hat eine Presse und einen Imprägnierungskessel konstruiert. Gaudoin fand, dass das beste Rohmaterial der Russ sei, aber wegen des damaligen hohen Preises desselben verwandte er die kohligen Rückstände von der trockenen Destillation von Pech, Harz und Teer, welche in der üblichen Weise weiter verarbeitet wurden.

In Deutschland dürfte die Firma Dr. A. Lessing die älteste sein (1872 gegründet). Dieselbe hatte sich ursprünglich mit der Herstellung von Batteriekohlen befasst und wandte sich dann natürlich auch der Fabrikation anderer Kohlenkörper zu[6]). Ende der siebziger Jahre wurde das Werk der Gebrüder Siemens in Charlottenburg gegründet, von welchem eine wesentliche Verbesserung der Lichtkohlen ausging, nämlich die Erfindung des Dochtes. Schon Carré war dieser Erfindung nahe (s. o.). Jablochkoff[7]) hatte zur Beruhigung des Bogenlichtes Kohlen vorgeschlagen, deren innere Höhlung mit einer

1) Comptes rendus 84; Bulletin de la société d'encouragement u. s. w., 1877; vergl. Jehl, Elektrotechn. Anzeiger, Mai 1898.

2) Chem.-techn. Repertorium, 1876.

3) D. R.-P. Nr. 85592.

4) Urbanitzky, Das elektr. Licht, Hartleben 1890.

5) Revue industrielle, 1877.

6) Privatmitteilung.

7) Franz. Pat. 112024.

Mischung von flüchtiger Substanz mit Kohle gefüllt ist, Higgins[1]) hatte einen harten Docht, umgeben mit weicherer Kohle in Vorschlag gebracht, und auch Weston[2]) hatte die röhrenförmige Höhlung seiner Lichtkohlen mit Substanzen gefüllt, welche den Lichtbogen beruhigen. Aber erst Casselmann gelang es, einen wirklich brauchbaren Docht herzustellen, der aus feingemahlener Kohle mit Kaliwasserglas als Bindemittel bestand (1879). Das bezügliche Patent ist Eigentum der Gebrüder Siemens gewesen[3]). Diese Dochtkomposition ist bis heute die allein angewendete geblieben. Als Kuriosum sei erwähnt, dass Acheson Carborund als Dochtmaterial vorgeschlagen hat[4]). Mignon und Rouard[5]) liessen sich einen Apparat patentieren, mit Hilfe dessen Kohle und Docht zugleich gepresst werden können. Gegenwärtig wird die Dochtmasse in die bereits gebrannte Kohle eingepresst.

Seit den Ausstellungen zu Paris 1881 und Wien 1883 hob sich die Kunstkohlenindustrie ganz bedeutend. Eine Reihe wichtiger Verbesserungen in der chemischen, wie in der mechanischen Richtung wurde infolge des erhöhten Interesses gemacht, das man dieser Industrie zuwandte. Was zunächst die Rohmaterialien betrifft, so wurden ausser dem althergebrachten Retortengraphit[6]) alle möglichen Kohlenarten in Betracht gezogen. Die Reinigung des Graphits von mineralischen Bestandteilen wurde in verschiedener Weise versucht[7]), und die Anwendung des Russes, in welchem man das beste Rohmaterial für gute Lichtkohlen erkannte, führte

1) Proceedings of the institution of civil engineers, Bd. 52, 1877—78.

2) U. S. P. 210380.

3) D. R.-P. Nr. 8253. Dieselbe Firma fabriziert gegenwärtig Kohlen mit sternförmigem Dochtquerschnitt.

4) Elektrochem. Zeitschr., 1896.

5) Urbanitzky l. c.

6) Ueber dessen praktische Gewinnung siehe Roedel, D. R.-P. Nr. 93313.

7) Luzi, Berl. Ber. 1891 und D. R.-P. Nr. 66804; vergl. auch Moissan, Compt. rend. 121 und F. Sestini, Gaz. chim. ital. 25. Ferner: Gebr. Bessell, D. R.-P. Nr. 39369; Jacquelain, Chem. techn. Rep., 1884; Pritchard, The manufacture of electric light carbons, London 1890; Teisler, engl. Patent Nr. 23233 vom Jahre 1899; R. Rickmann-Köln, D. R.-P. Nr. 53913; Dr. Langbein, D. R.-P. Nr. 109533, und Geb. Douglas, D. R.-P. Nr. 119592.

zu einer Massenfabrikation dieses Produktes, wie sie vordem nicht geahnt wurde[1]). Eine ziemliche Anzahl von Russfabriken ist gegenwärtig in Betrieb[2]). Auch die Verwertung des Petrolkokses[3]), der in den Vereinigten Staaten zuerst als aschenarmes und billiges Rohmaterial verwendet wurde, führte zu sehr befriedigenden Resultaten.

Was die Verarbeitung der Kohle betrifft, so waren die Anwendung solcher Mischmaschinen, wie sie in der Teig-, Chokoladen- und Explosivstofffabrikation Verwendung finden, ferner die gründliche Bearbeitung der Mischung[4]) durch Koller, Stampfwerke und dergl., endlich die Anwendung höherer Drucke in den hydraulischen Pressen (300 bis 400 Atmosphären) beim Formen der Kohle wesentliche Fortschritte, durch welche die Herstellung homogener und dichter Kohlen ermöglicht wurde. Um die Ausbildung der Spezialmaschinen haben sich besonders F. Pemsel und J. C. Braun in Nürnberg, sowie Dengg in Wien verdient gemacht[5]).

Von besonderer Wichtigkeit aber war die Einführung der Gasfeuerung, welche den Glühprozess zu einem gründlichen und rationellen gestaltete. In Deutschland sind gegenwärtig meist Meiser'sche[6]) Gasringöfen, anderwärts Mendheim'sche Oefen in Gebrauch.

Ausser den beiden oben erwähnten Firmen entstanden in Deutschland zu Beginn der achtziger Jahre zahlreiche neue. Namentlich in Nürnberg konzentrierte sich die neu aufblühende Industrie. Der Grund davon war die hier sesshafte Bleistiftfabrikation. Eine Reihe von Spezialmaschinen, Verkleinerungs- und Spitzmaschinen,

1) Dr. G. Thenius, Die Meiler- und Retortenverkohlung, 1885; Hipp. Köhler, Die Fabrikation des Russes, 1884; C. Engler, Chem. Industrie, 1885; Lunge, Industrie des Steinkohlenteers, I, S. 284, 4. Aufl. Ferner: Wegelin, belg. Patent Nr. 146029, und Thalwitzer, belg. Patent Nr. 146034.

2) Hisgen in Worms, J. Hospelt in Köln-Ehrenfeld, Wegelin in Köln-Lindenthal, Meister Lucius & Brüning (?). In Oesterreich: Wüste in Brunn bei Wien; die Kunstkohlenfabriken J. Fuchs und C. Conradty in Nürnberg, Schiff & Co. in Schwechat bei Wien besitzen eigene Russfabriken.

3) Chem.-techn. Rep., 1895.

4) Siehe auch Sunders, U. S. P. Nr. 598646.

5) Zu erwähnen sind noch die Firmen: F. Sporer und J. Förster in Nürnberg, Franz Haas in Ravensburg.

6) Modifizierte Escherich'sche Oefen.

Pressen u. s. w., waren mit geringen Aenderungen auf die Kohlenfabrikation übertragbar. Und so entstanden hier eine Reihe von Kohlenfabriken (s. u.), sowie Maschinenfabriken, welche sich mit der Konstruktion von Spezialmaschinen befassten. Unter diesen Kohlenfabriken hat sich namentlich die Firma C. Conradty mächtig entwickelt. Dieselbe ist im Jahre 1884 gegründet worden, Ende 1877 wurde das früher Schmelzer'sche Werk mit ihr vereinigt, und gegenwärtig gilt ihr Etablissement für die grösste der elektrischen Kohlenbranche.

In Oesterreich bestand seit 1883 eine Fabrik der gleichen Industrie, F. Hardtmuth & Co. in Wien.

Neben dem inländischen Verbrauch machte namentlich der Export nach England und Amerika, wo man in den Vereinigten Staaten zwar viel, aber minderwertige Ware erzeugte, diese Produktion zu einer blühenden. Eine ziemlich reichliche Erzeugung von Batteriekohlen, Cylindern u. s. w. infolge der immer grösser werdenden Verbreitung der Leclanché- und Trockenelemente schloss sich an.

Es ist eigentümlich, dass England, welches anfangs lebhaft an der Entwicklung dieser Industrie Anteil nahm, später ganz aussetzte und seinen Bedarf vom Kontinent aus deckte. Trotzdem war es England, aus dem die erste grössere Publikation über die Herstellung von Kohlenkörpern hervorging. Es waren O. Pritchards Mitteilungen im „Electrician“, welche 1890 gesammelt herausgegeben wurden [1]). Dieses sonderbare Machwerk hatte den Zweck, der englischen Industrie Methoden zur Herstellung guter Kohlenkörper zu liefern, damit man der fremdländischen, namentlich deutschen Einfuhr mit Erfolg entgegenarbeiten könne. Diesen Zweck hat die Broschüre nicht erreicht und konnte ihn nicht erreichen, wie jeder ersehen kann, der in die oft abenteuerlichen und praktisch undurchführbaren Vorschläge des Verfassers Einblick nimmt [2]).

Ein wichtiger Fortschritt wurde 1893 durch die Erfindung von Girard & Street gemacht [3]), die Kohle im Lichtbogen in Graphit überzuführen,

1) The manufacture of electric light carbons, 1890.

2) Im Auszuge in Günthers Elektrotechnischem Anzeiger, 1898.

3) Franz. Pat. Nr. 236406 von 1894 und Nr. 230341 von 1893, und D. R.-P. Nr. 78926 und 85335.

wodurch ihre Dichte und ihr Leitungsvermögen erheblich zunehmen. Die Kohle wird zuerst auf gewöhnliche Weise gebrannt und sodann in einem eigenen Ofen in einer indifferenten Atmosphäre der Hitze des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt [1]). Die Besitzerin der betreffenden Patente ist die Société le Carbone in Paris, die hervorragendste Firma Frankreichs, welche eine Fabrik in Levallois-Perret, zwei in Notre-Dame de Briançon in Savoyen und eine Filiale in Frankfurt a. M. besitzt. Dieselbe wurde 1884 unter dem Namen Société Lacombe gegründet und 1892 in die gegenwärtige Firma umgewandelt [2]).

Die Idee der „Elektrographitierung“ ist später von Acheson [3]), Wring [4]) und Castner [5]) aufgegriffen und verwendet worden (auch zur Herstellung ungeformten Graphites). Die künstliche Darstellung reinen Graphits kann mit Rücksicht auf den steigenden Preis des natürlichen von grosser Bedeutung werden. In anderer Weise versuchte F. Bergmann die Fabrikation aschenfreier Graphits aus Calciumcarbid oder Acetylen [6]).

In den letzten Jahren hat die Kohlenfabrikation eine vielseitige Entwicklung genommen, welche in Kürze dargestellt werden soll.

Zunächst hat die Elektrodenfabrikation grosse Dimensionen angenommen, namentlich mit der fabrikmässigen Darstellung des Calciumcarbids (1894). Die zahlreichen Carbidfabriken, welche sich in rascher Folge in Deutschland, Frankreich, Schweiz, Oesterreich und Schweden entwickelten, erforderten eine Massenfabrikation von Elektroden, welcher die bestehenden Fabriken nicht nachkommen konnten, so dass die älteren Werke sich erweiterten, neue gegründet wurden und einzelne grössere elektrochemische Fabriken daran gingen, ihren Elektrodenbedarf selbst zu erzeugen (Werke in Neuhausen, Zabkowice „Electricité“). Für die Zwecke der Herstellung von Kohlenelektroden für Carbid- [7]), Carborund-

1) Bulletin de la société internationale des électriciens, 1895.

2) Privatmitteilung.

3) U. S. P. 568323 und 645285; siehe auch Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1897.

4) U. S. P. 598549 von 1898.

5) Engl. Patent Nr. 19809 von 1893.

6) D. R.-P. Nr. 96427; vergl. auch A. Schenk in Bergedorf, belg. Patent Nr. 145824 von 1890.

7) Siemens & Halske, D. R.-P. Nr. 102964, und Pohl, U. S. P. 662090.



und Graphiterzeugung war man nicht an die Verwendung aschenarmer Rohmaterialien gebunden, und daher kam es, dass man im Interesse möglichst billiger Produktion auch andere Rohstoffe verwandte, unter diesen besonders Anthracit[1]), welcher ziemlich allgemein benutzt wird, und Koks, welch letzterer allerdings auch für diese Zwecke meist zu hohen Aschengehalt zeigt. Grössere Schwierigkeiten boten sich der Elektrodenindustrie in Bezug auf die Aluminiumfabrikation und die Elektrolyse wässeriger Lösungen (besonders der Chloralkalien). Ein unlängst erschienener Aufsatz von Winteler[2]) hat in dieser Hinsicht erwünschte Aufklärungen gebracht. Die verhältnismässig rasche Zerstörung der Kohlen[3]) bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen, und die dadurch bedingte Verunreinigung der Elektrolyten in den Anodenräumen, haben zu vielfachen Versuchen geführt, möglichst widerstandsfähige Kohlen herzustellen[4]). So anerkennenswerte Erfolge auch erzielt wurden, und so sehr sich auch die Qualität der Elektroden seit dem kurzen Zeitraum von fünf Jahren verbessert hat, wie sich der Verfasser durch zahlreiche Versuche überzeugen konnte, sind doch diese Schwierigkeiten nicht behoben, und es scheint, dass man trotz zahlreicher Konstruktionen[5]) gegenwärtig bei der Elektrolyse der Chloralkalien neuestens wieder das Platin bevorzugt. Wie sich die Kohle in anderen Betrieben, bei welchen in wässeriger Lösung gearbeitet wird, bewährt, darüber sind dem Verfasser leider keine Daten zugänglich gewesen. Bei der Elektrometallurgie (namentlich bei schmelzflüssigen Elektrolyten) sind die Anforderungen an die Kohlenelektroden leichter zu erfüllen. Kohlenelektroden sind in folgenden Betrieben allgemein oder hie und da in Verwendung: Elektrolyse der Chloralkalien in wässeriger Lösung, Chloratfabrikation, Darstellung von Phosphor, Carborund, Calciumcarbid, Natrium, Aluminium, Magnesium, Zink und Kupfer, Rübensaftreinigung, elektrische Gerbung, Chloralgewinnung u. s. w.

Die elektrographitische Kohle wird infolge ihrer grösseren Haltbarkeit vielleicht auch noch in anderen elektrochemischen Industrieen Verwendung finden können. Früher konnte sie nur in kleinen Stücken hergestellt werden, weshalb die Société le Carbone solche Stücke mit Ebonitschrauben zu grösseren Kohlenkörpern vereinigte; gegenwärtig geht sie aber daran, Kohlenkörper von 20×20 cm Querschnitt im elektrischen Ofen zu brennen. Ein neues Verfahren von Rudolphs & Härdén[1]) gestattet, Kohlenkörper von gleichem Querschnitt ohne Schwierigkeit auf elektrischem Wege zu „graphitieren".

Die Entwicklung der Primärelemente hat zur Konstruktion einer sehr grossen Zahl von Elementen geführt. Infolgedessen sind auch sehr verschiedene Kohlenformen allein oder in Kombination mit Braunstein in Verwendung gekommen. Vom chemischen Standpunkt aus bietet die Fabrikation der Elementkohlen weniger Interesse, wohl aber erfordert ihre Herstellung besondere maschinelle Einrichtungen (zerlegbare Pressformen, besondere Pressen[2]). Man hat Batteriekohlen in Keil- und Kastenform, von trapez- und sternförmigem Querschnitt, Cylinder mit abschraubbarem Deckel, mit besonders gestalteten Köpfen zur Befestigung der Klemmschrauben[3]), mit durchgehender Höhlung für den Zinkstab, mit konisch erweitertem Fuss, mit besonders poröser Wand u. s. w. in Verwendung genommen, ferner Platten mit ⊓förmigem Querschnitt, endlich auch Kohle (Holzkohle, Graphit, gekörnte Retorten- und Kunstkohle) allein oder mit Braunstein gemischt. Von vielen Trockenelementen werden auch homogene Lichtkohlen angewendet.

Die Lichtkohlefabrikation hat in der letzten Zeit wenig Verbesserungen erfahren. Der hohe Preis der aus Russ hergestellten Lichtkohlen, und der verhältnismässig rasche Verbrauch derselben in den Lampen führte zur Anwendung billigerer und dichterer Rohmaterialien, wobei freilich öfters Kreiseln des Lichtbogens und grösserer Abfall an Staub und Asche als Unannehmlichkeiten mit in Kauf genommen werden

1) Jehl (s. u.) und Burke, U. S. P. 655920; Shrewsbury und Debell (Electr. world, 1895).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie, 1900.

3) Winteler, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1898; Zellner, ebenda, 1899.

4) Dr. Lessing, Electrochem. Zeitschr., 1897.

5) Litteratur: Dr. Peters, Angewandte Elektrochemie, II. Bd., 1. Abth.

1) Privatmitteilung.

2) Maschinenfabrik Atlas, Stockholm.

3) C. Conradty, D. R. G.-M. Nr. 29464.

müssen. Die Brenndauer suchte man durch Imprägnierung mit Silikaten, Boraten, Phosphaten u. s. w. zu verlängern [1]), anderseits durch das gleiche Verfahren, die Lichtemission zu erhöhen, was schon Carré und Feussner versucht hatten [2]). In anderer Weise haben Cabiran [3]) und Jehl [4]) die Aufgabe der Brennzeitverlängerung zu lösen versucht, welcher schliesslich durch die Dauerbrandlampen [5]) ihre vorläufige Erledigung fand. Für die letzteren werden bloss Homogenkohlen, welche mit Alkalien imprägniert sind, verwendet. Eine bessere Ausnutzung des Lichtes suchen auf originelle, aber technisch nicht einwurfsfreie Art zu lösen The open arc Co. in New York [6]) und die Berliner Patentverwertungsgesellschaft [7]). Die Verkupferung der Kohlen, welche besonders in den Vereinigten Staaten beliebt sein soll, vielleicht weniger um den Widerstand herabzusetzen, als Schönheitsfehler der Kohle zu verdecken, hat in Europa nicht viel Anklang gefunden, am meisten noch bei sogen. Dynamobürsten. Endlich sei noch erwähnt, dass die Firma J. Niewerth in Berlin Kohlen für farbiges Licht (mit Salzen imprägniert) in den Handel brachte [8]).

Während in Deutschland die Kohlenfabrikation hauptsächlich unter dem Einfluss der Nürnberger Fabriken bald den Charakter einer Massenherstellung möglichst billiger Produkte annahm, scheint in Frankreich die Tendenz zur Erzeugung hochwertiger, aber auch teuerer Produkte vorherrschend zu sein. Die Verwendung der Kohle zu Mikrophonkonstruktionen und Schleifkontakten für Dynamos, Strassenbahnwagen u. s. w. stellte der Kunstkohlenfabrikation neue Aufgaben.

Die Kohlen zu Schleifkontakten (Bürsten), deren Anwendung schon 1885 von Professor Forbes [9]) vorgeschlagen, aber erst seit 1892 praktisch durchgeführt wurde, und die Mikrophonkohlen, seit der Erfindung des Mikrophons (1877 und 1878) in Benutzung, aber erst später, freilich dann in ausserordentlich mannigfachen Konstruktionen verwendet, forderten neue und sorgfältig gewählte Mischungen der Rohmaterialien und besondere Genauigkeit in der Herstellung, zum Teil besondere Maschinen.

Auf diesem Gebiete sind als Produzenten in erster Linie zu nennen die Firma Rylander & Rudolphs in Stockholm, welche seit dem Jahre 1883 besteht und ihre Spezialkohlen auch reichlich (besonders nach Deutschland) exportiert, ferner die mehrfach erwähnte Société le Carbone. Diese, natürlich nur in kleinen Dimensionen ausgeführten Kohlenkörper von verschiedenster Gestalt (Kugeln, dünne Platten, Prismen, Walzen u. s. w.) sind, was Leitfähigkeit, Festigkeit und tadelloses Aussehen betrifft, gegenwärtig die vollkommensten Produkte der Kunstkohlenfabrikation. Auch andere Firmen liefern Mikrophon- und Schleifkohlen, z. B. Gebr. Siemens, Planiawerke, C. Conradty, Dr. Lessing u. a.

Soweit ich in Erfahrung bringen konnte, bestehen folgende Fabriken der Kunstkohlenbranche.

In Deutschland.

1. Dr. A. Lessing, Nürnberg (seit 1872).
2. C. Conradty, Nürnberg (seit 1884).
3. J. Fuchs (vorm. Schübel & Fuchs), Nürnberg.
4. Gebr. Siemens, Charlottenburg (seit Ende der siebziger Jahre).
5. Planiawerke, Ratibor (vorm. F. Hardtmuth & Co., seit 1896).
6. „Union", Kronach in Bayern.
7. Rhein. Fabrik für elektrische Bogenlichtkohlen. W. Grüdelbach, Dinslaken a. Rhein.
8. Dr. Meyer, Kalk bei Köln.
9. Kohlenelektroden - Industrie - Aktiengesellschaft. Hüningen im Elsass.
10. Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Kassel.
11. Sächsische Bogenlichtkohlenfabrik, Mulda in Sachsen (seit 1897).
12. Jos. Fiess, Sonthofen, Bayern (?).
13. J. Zeller, ebenda (?).
14. H. Bremer, Neheim a. Ruhr (?).

Erloschen sind: J. Niewerth, Berlin (1897); J. Schmelzer, Nürnberg (1897 mit C. Conradty vereinigt); Joos in Stuttgart (1894 ?).

In Frankreich.

1. Société le Carbone, Paris, Notre-Dame de Briançon, Frankfurt a. M. (seit 1884).
2. Compagnie Française de charbons pour l'électricité in Nanterre.

1) J. Roubal, franz. Pat. Nr. 251603 von 1895.
2) S. o. und Feussner bei Urbanitzky l. c.
3) D. R.-P. Nr. 81386.
4) Siehe weiter unten dessen Buch.
5) Elektrotechn. Echo, 1897; ferner D. R.-P. Nr. 98513.
6) Deutsche Zeitschr. f. Elektrotechnik, 1898.
7) Elektrotechn. Zeitschr., 1898.
8) Die Firma H. Bremer in Neheim a. R. bringt gegenwärtig stark imprägnierte Kohlen in den Handel. Siehe auch Schroeder, Chem.-techn. Rep., 1889 und A. Heil, D. R.-P. 98625.
9) Elektrotechnischer Anzeiger, XV. Jahrgang.



3. Fabius Henrion, Naucy.
4. Compagnie de charbons de Mainbottel.
5. Compagnie des Électrodes, système Hardtmuth, Lyon, Vénissieux.
Erloschen sind: Carré, Gaudoin, Archereau (?).

In Oesterreich.
1. Schiff & Co., Schwechat bei Wien (1894?).
2. Hesz, Wien (Batteriekohlen).
Erloschen sind: F. Hardtmuth & Co., Wien.

In England.
1. Atlas Carbon and Battery Co., Ltd., Southwark.
2. R. Blackwell, London.
3. Crompton & Co.
4. General Electric Co.
5. Johnson & Phillips.

In Belgien.
Compagnie Internationale d'électricité, Lüttich.

In Schweden:
Rylander & Rudolphs, Stockholm (seit 1883).

In Italien.
Società Italiana Elettrocarbonium, Rom (im Bau).

In Russland.
Kohlenfabrik Kudinowo bei Moskau.

Die Angaben über England sind unsicher. Es scheint, dass sich in diesem Lande erst in neuester Zeit die Kohlenindustrie unter Zuziehung deutscher Fachmänner entwickelt, und dass die tiefen „Geheimnisse" der Kohlenfabrikation, von denen so viel gesprochen wird, auch für England entschleiert werden. Wenigstens erschien 1899 daselbst ein Buch von Francis Jehl[1]), das, im Gegensatz zu der oben erwähnten Schrift von Pritchard, eine genaue Kenntnis der bestehenden Fabrikationsweise zeigt und in ziemlich ausführlicher Art die in Deutschland und Oesterreich gebräuchlichen Maschinen, Oefen u. s. w. beschreibt. Auch neue Vorschläge enthält das Buch. Der Verfasser desselben beabsichtigt durch Mitteilung der deutschen und österreichischen Arbeitsmethoden der englischen, namentlich aber seiner vaterländischen, der nordamerikanischen Industrie, deren primitiven Zustand er schildert, die Mittel anzugeben, sich vom fremdländischen Import zu emanzipieren. In wirksamerer Weise scheint diese Absicht von den Vereinigten Staaten durch Erhöhung der Einfuhrzölle und Anwerbung europäischer Fachmänner erreicht zu werden. Die mächtige Entwicklung der elektrochemischen Industrie scheint dort das Interesse für die Kunstkohlenfabrikation rege gemacht zu haben. Aehnliches gilt für Russland.

1) The manufacture of carbons for electric lighting and other purposes, London.

Endlich sei noch erwähnt, dass ausser den bereits genannten Produkten die Kunstkohle und der gesägte Retortengraphit noch für verschiedene andere Zwecke der Elektrotechnik und Elektrochemie benutzt werden: zur Herstellung von Kohleziegeln, Futterstücken, Ofensohlen und dergl. für elektrische Oefen, zu Tiegeln[1]) für elektrochemische Prozesse, zu Formen[1]) für das Glühen der Glühlampenfäden, zu Diaphragmen[2]), zu Kohlen für elektrische Schweissung[3]), zu Widerständen[4]) und zu Blitzableiterspitzen[5]). Auch an die Verwendung der Kohle zu Glühlampenfäden sei erinnert.

Schliesslich möchte ich bemerken, dass ich den Lesern dieser Zeitschrift für Ergänzungen und Berichtigungen sehr dankbar sein würde.

Bielitz, Staatsgewerbeschule.

(Eingegangen: 14. März.)

1) Preiscourant der Société le Carbone.
2) Andreoli, D. R.-P. Nr. 69720 von 1892; P. L. Hulin, D. R.-P. Nr. 81893; W. Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1896; für Elemente: Hertel, D. R.-P. Nr. 72013; Schutzplatten für Akkumulatorplatten, D. R.-P. Nr. 95269.
3) G. v. Tunzelmann, D. R.-P. Nr. 97883.
4) Z. B. D. R. G.-M. Nr. 68487 und D. R.-P. Nr. 70373.
5) Aktiengesellschaft Butzke, Berlin.

NACHTRAG.

Von *Karl Schaum.*

Zu meiner Notiz: „Ueber Potentialbeeinflussung bei Oxydationsketten" möchte ich nachtragen, dass der (in wässerigen Flüssigkeiten wenig lösliche) Benzylalkohol in schwach alkalischer Lösung ein kräftiges Reduktionspotential zeigt; dasselbe liegt noch über demjenigen des Natriumsulfits und sollte in den Lösungen dieses Salzes wegen dessen Hydrolyse zur Geltung kommen. Wir haben nun beim Messen der Potentiale von Benzylalkohol



haltigen Natriumsulfitlösungen, sowie Sulfat-Sulfitgemischen ein Wandern der Potentiale nach der Zinkseite beobachtet, welches um so schneller erfolgte, je konzentrierter die Lösung in Bezug auf Sulfit war. Da die Elektroden vor den Messungsreihen lange Zeit in Sulfitlösungen gestanden hatten und ihre Potentiale sich kaum mehr änderten, ist das Wandern nicht auf Reduktion okkludierten Sauerstoffs, sondern auf allmähliche Einstellung des Potentials des Benzylalkohols, dessen Ionenbildungsgeschwindigkeit sehr gering ist, zurückzuführen. Die in unserer Notiz angegebenen Potentiale sind die gleich nach dem Mischen beobachteten Anfangswerte, welche allerdings schon etwas nach dem Potential des Benzylalkohols verschoben sein werden; die Vermutung, dass dieselben etwa der Kurve für die Verdünnung schwach alkalischen Benzylalkohols angehörten, hat sich nicht bestätigt, indem sich für die Wasserverdünnung benzylalkoholhaltigen Sulfits ein anderes Kurvenbild ergab, als für die Sulfit-Sulfatgemische. Wir werden auf die Versuche in einer späteren Mitteilung eingehend zurückkommen.

(Eingegangen: 5. März.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Eine neue elektrolytische Bogenlampe. E. Rasch. E. T. Z. 1901, Heft 1. (D. R.-P. Nr. 117214 vom 19. März 1899.) Der Erfinder erregt zwischen zwei vorgewärmten Stäben aus Oxyden der Erden einen Lichtbogen. Da die Stäbe vom Strom durchflossen werden, bleiben sie glühend; von den Enden aus, wo der Lichtbogen überspringt, senden sie ein weisses, sehr helles Licht aus. Da sie sich nicht abnutzen, ist eine Reguliervorrichtung des Abstandes der Enden nicht nötig. Mit Stäben von 2,5 bis 5 mm will der Erfinder bei einem Stromverbrauch von 0,25 bis 0,3 Watt pro Kerze etwa 600 bis 1000 Kerzen erhalten. H. D.

Ueber die durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn. F. Kohlrausch. Zeitschr. f. physikal. Chemie **23**, 257—279 (1900). Gelegentlich der Untersuchungen von Dittenberger und Dietz (vergl. diese Zeitschr. **6**, 378) fiel eine Aenderung des Leitvermögens von Platinchlorid mit der Zeit auf. Verf. fand, dass im wesentlichen eine Lichthydrolyse stattfindet.

Platinchlorid, welches im Wasser als eine Säure aufzufassen ist, H_2PtCl_4O, zeigte zwar eine noch merkliche Leitfähigkeitszunahme mit der Zeit unter Ausschluss des Lichtes, die aber sehr viel geringer war, als bei voller Tagesbeleuchtung. Die Werte für die Leitfähigkeiten von $^1/_1$ bis $^1/_{1000}$ normalen Lösungen, die im Dunkeln gestanden hatten, zeigen, von 0 bis 2450 Stunden, dass eine einfache Beziehung zwischen Konzentration und Ganggeschwindigkeit nicht besteht: Die normale Lösung steigt am raschesten, dann folgt die $^1/_{1000}$ normale Lösung, dann die $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$-Lösung. Man könnte aus den Zahlen auf ein Minimum der Veränderlichkeit zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{10}$ schliessen. Vielleicht wird diese geringe Veränderlichkeit durch katalytische Wirkung der Elektroden, der Gefässwände u. s. w. bewirkt.

Bei Belichtung ist die Aenderung der Leitfähigkeit ganz ausserordentlich viel grösser. Durch fortwährende Aenderung der Belichtung wurde z. B. in 84 Stunden eine Tabelle erhalten, aus der hier ein Auszug mitgeteilt sei:

	Wachstum der Leitf. in 1 Min. ca.
Hinter geschlossenen Fensterläden	0,44,
Vollständig verdunkelt	0,15,
Tageslicht ohne Sonne	5,
In der Sonne am Fenster ($^1/_2$ Min.)	110,
In der Sonne am Fenster in weiteren 2 Minuten	70,
Dunkel	0,15.

Im Dunkeln geht das Anwachsen sehr langsam, auch wenn vorher belichtet war. Nach längerer Behandlung, wenn die Hydrolyse stärker wird, zeigen sich alle Wirkungen nach und nach verlangsamt, um schliesslich ganz aufzuhören. Eine Tausendstel-Normallösung von der ursprünglichen Leitfähigkeit $K = 1990 \times 10^{-7}$ verlor nach 14 Tagen fast ganz ihre Empfindlichkeit gegen Licht, hatte da aber eine Leitfähigkeit von 7000×10^{-7} erlangt. Die Umwandlung vollzieht sich in der Lösung selber, nicht etwa nur an den Elektroden, wie durch besondere Versuche gezeigt wird. Messungen über den Einfluss der Farben des einwirkenden Lichtes lassen sich dahin interpretieren, dass die brechbaren Strahlen den Hauptanteil an der Lichtelektrolyse haben. Diese Strahlen werden auch erheblich von der Lösung absorbiert; sie werden also nicht nur in Wärme, sondern zum Teil auch in chemische Aktion umgesetzt. — Verf. nimmt an, aus optischen Messungen veranlasst,

dass durch die Belichtung eine Ausscheidung eines so feinen Stoffes veranlasst wird, dass er sich auch in längerer Zeit nicht absetzen kann.

Platinchlorwasserstoffsäure $H_2 Pt Cl_6$ ist bei Konzentrationen von 0,1-normal aufwärts unempfindlich, bei grösseren Verdünnungen aber erleidet sie ebenfalls Lichthydrolyse. Letztere zeigen ähnliches Verhalten gegen durchfallendes Licht wie das lichthydrolysierte Chlorid.

Leitfähigkeitsmessungen.

	g Aequ. Liter	Λ_{18} frisch	Λ hydrolysiert
$^1/_2$ $H Pt Cl_4 OH$	0,001	144	700
	0,01	94	290
	0,05	70	137
	0,1	49	107
	0,5	29	—
	1	21	62
$^1/_2$ $H_2 Pt Cl_6$	0,0002	(380)	1048
	0,001	367	1036
	0,002	362	776
	0,01	352	365
	0,1	325	—
	0,37	302	
	0,88	265	—
	2,65	155	

Aus den Zahlen lässt sich für das Platinchlorid nichts Sicheres schliessen, man kann vorläufig nur sagen, dass sie der Auffassung der Verbindung als einer einbasischen Säure mit mässiger Dissociation in verdünntem Zustande nicht widersprechen. Die Platinchlorwasserstoffsäure leitet, als zweibasische Säure angesehen, verdünnt etwa wie sonstige starke Säuren, zeigt aber nicht das Bild der anderen zweibasischen Säuren, Schwefelsäure und Selensäure, sondern der Gang der Leitfähigkeit mit der Verdünnung schliesst sich mehr den einbasischen Säuren an, wie es die Unterschwefelsäure und Tetrathionsäure ja auch thun.

Goldchlorid. $Au Cl_3$ oder $Au Cl_3 OH_2$ erleidet keine Aenderung durch Belichtung, wohl aber ändern sich verdünnte Lösungen bei der Berührung mit platinierten Platinelektroden, die sich vergolden, in solchem Maasse, dass schliesslich alles Chlor als Salzsäure vorhanden zu sein scheint. Diese, vielleicht katalytische Einwirkung des Platinmohrs bedarf näherer Untersuchung. $^1/_{15}$ normale Lösung: $\varkappa_{18} = 0{,}00853$; $\Lambda = 128$.

Goldchlorwasserstoffsäure. $H Cl_4 Au$ ist ebenfalls unempfindlich gegen Licht, leitet aber so gut, dass man nicht annehmen kann, dass die Säure als solche existiert. Eine etwa normale Lösung hatte das Leitvermögen $\varkappa_{18} = 0{,}41$ oder $\Lambda = 410$, d. h. 30% höher als Normalsalzsäure. $^1/_{100}$ normale Lösung: $\varkappa_{18} = 0{,}0056$, $\Lambda = 560$, d. h. 50% mehr als eine 0,01 n. HCl-Lösung. Temperaturkoëffizient der Normallösung ist 0,016, d. h. ähnlich dem der einbasischen Säuren.

Zinnchlorid $Sn Cl_4$. Das Salz erleidet keine Licht-, wohl aber Zeithydrolyse. Bei mittleren Konzentrationen scheidet sich, wie bekannt, Zinnsäure aus, und zwar zwischen 0,01- und 0,5-normal. Oberhalb und unterhalb dieser Konzentrationen bleibt die Lösung klar. Doch zeigen Leitfähigkeitsmessungen, dass auch diese Lösungen mit der Zeit sich verändern, was beim Erwärmen besonders stark zum Vorschein kommt.

Sehr gut lässt sich der Zustand der Säuren an den Temperaturkoëffizienten erkennen, wenn man daran denkt, dass diejenigen von Salzen selten aus den Grenzen 0,02 bis 0,024 herausgehen, dass ferner das Leitvermögen von neutralen Salzen beschleunigt, das von Säuren verzögert mit der Temperatur zunimmt. Die im folgenden angeführten Zahlen bedeuten den in Teilen von $\varkappa_{18}$ ausgedrückten Anstieg für 1°, also $\frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{d\varkappa}{dt}$. Bei anderen Lösungen, die als hydrolytisch dissociiert bekannt sind, ergab sich immer ein Wert unter 0,020.

$SnCl_4$-Lösungen in gealtertem Zustande, also (ausser den beiden stärksten) hydrolysiert, geben:

Konzentration	bei 22°	bei 16°
0,001 norm.	0,0163	—
0,01	0,0162	—
0,02	0,0162	—
0,5	—	0,0163
1,0	0,0160	0,0163
2	0,0167	0,0168
5	0,0225	—
17,7	0,0636	—

Die Zahlen sind ähnlich denen der Salzsäure, auch wächst der Temperaturkoëffizient mit sinkender Temperatur. Schon bei doppelt normalen Lösungen wird der Temperaturkoëffizient grösser, bei der zähen Lösung von 17,7-normal ist er so gross, wie sonst nur bei sehr konzentrierten Lösungen von $NaOH$ beobachtet. $^1/_3$ $Au Cl_3$ 0,1 normal gab 0,0169; sonderbarerweise die in Bezug auf Leitfähigkeit konstant gebliebene Lösung von 0,001-normal 0,0197.

$HCl_4 Au$ 1,0-normal gab 0,0160, 0,01-normal 0,0159 bei 18°. $^1/_2$ H_2PtCl_6: 0,001-normal, hydrolysiert, bei 20° gab 0,0162, 0,0025-normal, nicht hydrolysiert, bei 20° 0,0156 bei 15° 0,0177; durch Lichthydrolyse auf doppelte Leitfähigkeit gebracht 0,0166 bei 14°; 0,01-normal, hydrolysiert, 0,0169; 0,1-normal 0,0166; 0,47-normal 0,0162, alle für 17°. 1,0-normal 0,0166, 2,6-normal 0,0186 für 21°.

$^1/_2$ $Pt Cl_4 OH_2$: 1,0-normal frisch bis 0,023, hydrolysiert 0,0185; 0,1-normal 0,021 und 0,0188; 0,01-normal zwischen 0,020 und 0,0168; 0,001-normal 0,020 bis 0,016. Die Anwesenheit von H-Ionen wird hierdurch unzweifelhaft. H. D.

Das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkalichloriden und -Nitraten. Von F. Kohlrausch und M. E. Maltby (Wiss. Abhandl. der Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Bd. III, 155—227, 1900) und **Ueber das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkali-Jodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen.** Von F. Kohlrausch (Sitzungsber. der Berliner Akad., 8. Nov. 1900, S. 1—7). Die Diskussion älterer Leitfähigkeitsbestimmungen an sehr verdünnten Lösungen ergiebt die Wahrscheinlichkeit, dass Versuchsfehler von 1% nicht selten sind. Das glänzend erreichte Ziel der vorliegenden Arbeiten ist, die Bestimmungen mit einer Genauigkeit auszuführen, dass die Fehler sicher unter $^1/_{1000}$ bleiben. Die benutzten Einheiten sind die von Kohlrausch und Holborn eingeführten. Auf die Einzelheiten der Maassnahmen einzugehen, die eine so hohe Genauigkeit ermöglichten, würde hier zu weit führen, doch sei gerade in dieser Hinsicht die Einsicht des Originals dringend empfohlen. Als Untersuchungsgefäss diente ein Becherglas aus Jenaer Glas von etwa einem Liter Inhalt und Tauchelektroden von etwa 0,1 Kapazität. Das benutzte Wasser war mit einer Leitfähigkeit von weniger als 10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1} (18°) von der Fabrik Kahlbaum bezogen. Die Temperaturkoëffizienten $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{18}$ fanden sich in den 0,01-normalen Lösungen zu

	KCl	$NaCl$	$LiCl$	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
0,0...	216	227	230	211	219	223

und ergeben ein additives Schema, in dem $Cl - NO_3 = 0,0007$, $Na - K = 0,0010$, $Li - K = 0,0013$ ist. Aus den unten tabellierten Messungsergebnissen lassen sich für die Ionenbeweglichkeiten nach zwei Annahmen Werte berechnen, 1. dass für jede Verdünnung die Additivität gilt, die bei unendlicher Verdünnung das Kohlrauschsche Gesetz darstellt, 2. dass das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten für alle Konzentrationen dasselbe bleibt (wobei $K : Cl = 0,497 : 0,503$ der Berechnung zu Grunde gelegt wurde), so dass die Ueberführungszahl von Cl (in $KCl = 0,5030$), in $NaCl = 0,6003$, in $LiCl = 0,6614$ und NO_3 in $KNO_3 = 0,4890$, in $NaNO_3 = 0,5868$, in $LiNO_3 = 0,6488$. Die Berechnungen zeigen, dass beide Annahmen für verdünntere Lösungen als 0,002 normal gut brauchbar sind, während bei höheren Konzentrationen die Abweichungen von den Beobachtungen merklich werden. Die nach der van't Hoffschen Verdünnungsformel extrapolierten Werte Λ_0 für unendliche Verdünnung ergeben folgende Ionenbeweglichkeiten l_0:

	K	Na	Li	Cl	NO_3	JO_3	
$l_0 =$	64,58	43,52	33,47	65,37	61,77	—	(v.'t. H.)
	64,67	43,55	33,44	65,44	61,78	33,87	(F. K.)

Für Na ist $\frac{1}{l_0}$, d. h. der Reibungswiderstand, nahe das arithmetische Mittel der Grössen für K und Li.

Betrachtet man die Leitfähigkeit als proportionales Maass des Dissociationsgrades, so ergiebt sich, dass die oft ausgesprochene Annahme nicht zutrifft, dass bei gleicher Verdünnung die analog konstituierten Salze gleich stark dissociiert sind.

Nach Hinzuziehung der entsprechenden Untersuchungen der Jodate ergab die Berech-

m Gramm-Aequ. Liter	KCl	$NaCl$	$LiCl$	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$	KJO_3	$NaJO_3$	$LiJO_3$
0,0001	129,07	108,10	98,14	125,50	104,55	94,46	97,64	76,69	66,66
0,0002	128,77	107,82	97,85	125,18	104,19	94,15	97,34	76,44	66,43
0,0005	128,11	107,18	97,19	124,44	103,53	93,52	96,72	75,83	65,87
0,001	127,34	106,49	96,52	123,65	102,85	92,87	96,04	75,19	65,27
0,002	126,31	105,55	95,62	122,60	101,89	91,97	95,04	74,30	64,43
(0,004)	-	—	—	—	—	—	93,70	73,08	—
0,005	121,41	103,78	93,92	120,47	100,06	90,33	93,19	72,62	62,89
0,01	122,43	101,95	92,14	118,19	98,16	88,61	91,24	70,86	61,23
0,02	119,96	99,62	89,91	115,21	95,66	86,41	88,64	68,56	59,05
0,05	115,75	95,71	86,12	109,86	91,43	82,72	84,06	64,43	55,26
0,1	112,03	92,02	82,42	104,79	87,24	79,19	79,67	60,46	51,50
0,2	107,96	87,73	77,93	98,74	82,28	75,01	74,34	55,45	46,88
0,5	102,41	80,94	70,71	89,24	74,05	67,98	—	—	38,98
1	98,27	74,35	63,36	80,46	65,86	60,77	—	—	31,21
$\Lambda_0 =$	130,10	108,99	98,88	126,50	105,33	95,18	98,49	77,42	67,36
$p =$	3,280	2,649	2,265	1,640	1,944	2,322	1,458	1,285	1,183
$1000 \cdot c =$	0,010870	0,3367	2,3820	33,290	9,628	1,9700	100,76	275,0	471,7
$A =$	93,54	84,00	78,68	93,26	82,30	77,49	81,22	73,53	68,65
$B =$	0,7190	0,7707	0,7957	0,7372	0,7814	0,8142	0,8247	0,9498	1,0192

nung, dass weder die Ostwaldsche, noch die Rudolphische oder van't Hoffsche Verdünnungsfunktion den beobachteten Gang der Leitfähigkeiten Λ genügend darstellt, dagegen liefert die Einführung eines für jedes Salz aus den Beobachtungen besonders zu berechnenden Exponenten p der Leitfähigkeit in der Formel

$$\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c \cdot m^{1/2}$$

einen vollkommenen Anschluss auf weniger als 0,1% für 0,0001 bis 0,1 normal. c bedeutet eine Konstante und m die Konzentration in Mol/l. Die Werte für Λ_0 fallen nach dieser Formel nur sehr wenig verschieden von den nach der van't Hoffschen berechneten aus, und ebenso die l_0-Werte, die oben unter den ersteren gegeben sind. Die Tabelle mit den endgültigen Versuchsergebnissen für Λ bei 18° ist nebenstehend (S. 526) angegeben. .
Die Konstante $A = c \cdot \Lambda_0^p$, so dass $\Lambda_0 - \Lambda = A \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^p \cdot \sqrt{m}$ und die Konstante $B = c \cdot \Lambda_0^{p-1}$, wodurch $\frac{1 - \Lambda/\Lambda_0}{(\Lambda/\Lambda_0)^p} = B \cdot \sqrt{m}$, oder, wenn Λ/Λ_0 als Dissociationsgrad mit α bezeichnet wird, so ist $\frac{1 - \alpha}{\alpha^p} = B \cdot \sqrt{m}$. R. A.

Beeinflussung der Ionen durch den Magnetismus. O. Urbasch. Inaug.-Dissert. 1900, Giessen. Verf. hat auf Seite 114 dieser Zeitschrift eine vorläufige Veröffentlichung dieser Arbeit gegeben, mit der Ankündigung, dass die Beschreibung der Versuche in der Dissertation niedergelegt werde; dieselbe ist uns jetzt zugegangen.

I. Abschnitt. Einfluss des Magnetismus auf die elektrolytische Abscheidung para- und diamagnetischer Metalle. Die Apparatur ist dieselbe, wie Seite 115 beschrieben. Der Elektromagnet wurde so berechnet, dass bei 4 mm Polabstand im Luftzwischenraum eine Feldstärke von ungefähr 7000 bis 10000 Kraftlinien pro qcm erregt werden konnte. Die Abscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen, die sich in der Bleischale S befanden, erfolgte auf einer Messinghülse, welche zum Schutze des Poles $a - c$ diente. Die Schale S wurde als Anode benutzt und mit einer Papierunterlage vom Eisengestell isoliert.

Es gelangten zur Untersuchung die paramagnetischen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt und das diamagnetische Wismut, in Lösungen, die erfahrungsgemäss gute Niederschläge ergeben.

Eisen (ohne Magnetismus) schlug sich zu Beginn der Elektrolyse als glänzender Ueberzug nieder, der, nach Erreichung einer gewissen Dicke, in unregelmässige, an der Hülse haftende Fetzen zerriss.

Wurde mit Magnetismus gefällt, so trat das Bersten des Niederschlages ebenfalls ein, jedoch zeigten die Eisenteile eine regelmässigere Gestalt und ordneten sich in der Richtung der Kraftlinien an, und ferner konnte festgestellt werden, dass das Zerreisen sehr viel früher eintrat, und zwar war Stromdichte und Zusammensetzung der Lösung ohne Einfluss. Ebenso verhielten sich Kobalt und Nickel. Da eine Beeinflussung der Fällung des diamagnetischen Wismuts nicht konstatiert werden konnte, schliesst Verf., dass im Augenblick der elektrischen Entladung eines Ions im magnetischen Feld keine Beeinflussung stattfindet. Die Ursache des frühzeitigen Zerreisens der magnetischen Niederschläge ist der Druck der Kraftlinien, welche das Bestreben haben, dieselben in ihre Richtung zu bringen.

Diente Wismut als Kathode, so hätte man annehmen können, dass wegen der starken Beeinflussung der Leitfähigkeit desselben durch das magnetische Feld an den Stellen weniger Kupfer niedergeschlagen wird, wo das magnetische Feld eine grössere Dichte hat, doch führten Versuche zu keinem Resultat.

II. Abschnitt. Bewegung von Elektrolyten im Magnetfelde ohne Anwendung einer äusseren Potentialdifferenz. Während der Elektrolyse rotierte die Flüssigkeit in der Bleischale. Dasselbe wurde beobachtet, wenn man durch einen Leitungsdraht die Schale mit der Kathodenplatte verband, so dass ein Strom von etwa 0,001 Amp. durch die Flüssigkeit ging.

Diese ausserordentliche Empfindlichkeit, mit der ein magnetisches Feld auf Ströme in Flüssigkeiten reagiert, gab Veranlassung zu Untersuchungen, ob auch Ströme, die etwa bei chemischen Prozessen auftreten, durch Drehung der Reaktionsflüssigkeit nachgewiesen werden könnten.

In die Bleischale wurde Salpetersäure gegossen, und es fand während der Auflösung des Bleies im magnetischen Kraftfluss eine Rotation statt; dass dieselbe nicht zufällig war, ging daraus hervor, dass bei Umkehrung der Richtung des Magnetfeldes auch eine Umkehrung der Rotationsrichtung eintrat. Zur besseren Sichtbarmachung war Bärlappsamen auf die Flüssigkeit gestreut. Auflösung von Ag, Cu, Ni, Al, Fe, Pb, Sn, Mg, Hg und Zn, die nach Maassgabe ihrer Löslichkeit mit HCl, HNO_3, H_2SO_4 und $NaOH$ behandelt wurden, veranlassten ebenfalls eine Bewegung der Reaktionsflüssigkeit, und zwar zeigten sich gewöhnlich zwei entgegengesetzte Rotationen, die auf bestimmte Bezirke in der Flüssigkeit angewiesen waren. Wurde der Elektromagnet ummagnetisiert, so kehrte sich jede Drehung um.

An die Auflösung schloss sich die Fällung der Metalle aus ihren Salzen durch andere. Es wurden gefällt mit Zink in Scheibchenform: Cu

aus $CuSO_4$, $CuCl_2$ und $Cu(NO_3)_2$; *Co* aus $Co(NO_3)_2$; *Hg* aus $HgCl_2$; *Fe* aus $FeSO_4$; *Ag* aus $AgNO_3$; ferner mit *Al* und *Fe*: *Cu* aus $CuSO_4$. Bei diesen Experimenten war eine besonders lebhafte Drehung zu bemerken, und die Umfangsgeschwindigkeit der Metallsalzlösung betrug in manchen Fällen mehrere Centimeter in der Sekunde. Auch hier wurden zwei entgegengesetzte Strömungen, eine am Rand, die andere in der Mitte des Scheibchens beobachtet.

Dass immer zwei entgegengesetzte Strömungen gleichzeitig auftraten, machte den Gedanken wahrscheinlich, dass die Rotationsrichtung der Flüssigkeit abhängig sei von der Richtung, in der das Ion in Lösung gehe, beziehungsweise gefällt werde.

Diese Vermutung wurde mit Hilfe eines Zinkringes geprüft, der in ein Glasschälchen in einer Weise gelegt wurde, dass ein ringförmiger äusserer und ein cylindrischer innerer Raum entstand, und damit keine Verbindung zwischen diesen beiden Räumen bestehe, wurde der Boden des Schälchens mit einer Wachsschicht überzogen. Als nun durch Eingiessen von H_2SO_4 oder $CuSO_4$ in die beiden getrennten Abteilungen ein Auflösen des Zinkes, beziehungsweise eine Fällung des Kupfers verursacht wurde, ergab sich im cylindrischen Innenraum eine Drehung in dem einen, im ringförmigen Aussenraum eine Drehung im entgegengesetzten Sinn. Auch hier wurden durch Ummagnetisierung die beiden Rotationsrichtungen geändert, und der Versuch ergab also die Abhängigkeit der Drehungsrichtung von der Reaktionsrichtung; hier kommt die Vertikalkomponente des kegelförmigen Feldes zur Geltung.

Nach dieser Erkenntnis wurde eine Wiederholung sämtlicher angeführter Versuche mit einseitig paraffinierten Metallscheibchen durchgeführt und man konnte in allen Fällen nur eine einzige Drehung in der Gesamtflüssigkeit bemerken, welche, da keine Gegenströmung vorhanden war, eine grössere Geschwindigkeit als bei den früheren Experimenten besass. Auch war die Winkelgeschwindigkeit der Flüssigkeit am Rande der Scheibchen grösser als in ihrer Mitte.

Bei der Ausführung dieser Versuchsreihe war es aufgefallen, dass die Drehung manchmal langsamer wurde, dann ganz aufhörte, um nach einigen Augenblicken im entgegengesetzten Sinn wieder zu beginnen. Diese Erscheinung wurde bei der Auflösung des Zinks in H_2SO_4 und bei der Fällung des *Ag* aus $AgNO_3$ durch dasselbe Metall festgestellt. Bei allen bisher ausgeführten Versuchen wurde auf die Konzentration der angewandten Elektrolyten keine Rücksicht genommen; einige Beobachtungen wiesen jedoch auf eine Abhängigkeit hin.

Durch Probieren wurde thatsächlich bei der *HCl* ein Konzentrationspunkt gefunden, der so beschaffen war, dass beim Auflösen des Zinkscheibchens durch einige Augenblicke überhaupt keine Drehung der Flüssigkeit auftrat. Wurde die *HCl* „etwas" konzentrierter genommen als dem ermittelten Punkte entsprach, so bemerkte man eine Rotation, die allmählich schwächer wurde, dann ganz aufhörte, und dann wieder langsam wachsend in entgegengesetzter Richtung sich zeigte. Von dieser *HCl* entsprach 1 ccm .... 3,19 ccm 0,1-n *NaOH*. Das gleiche Verhalten wurde auch bei *HBr*, HNO_3 und H_2SO_4 beobachtet, und zwar merkwürdigerweise bei allen diesen Säuren genau bei der gleichen Konzentration. (1 ccm Säure .... 3,19 Lauge.) Unterhalb des Wendepunktes scheint die Rotationsgeschwindigkeit mit der Konzentration abzunehmen.

Bei 25° C. betrug die Umfangsgeschwindigkeit einer $CuSO_4$-Lösung 4,7 cm/sek und bei 38° C. 5,2 cm/sek; höhere Temperatur begünstigt also die Drehung.

Der Einfluss des in Lösung gehenden Metalles machte sich bei einer $AgNO_3$-Lösung, die im ccm 0,0316 *Ag* enthielt, folgendermaassen bemerkbar. Bei der Fällung des *Ag* durch *Zn* und *Cu* zeigten sich im ersten Augenblicke die Erscheinungen, wie sie beim „Wendepunkt" auftreten; bei der Fällung mit *Pb* trat sofort nur eine einzige andauernde Drehungsrichtung ein. Wie also zu erwarten war, ist die Abhängigkeit von dem in Lösung gehenden Ion eine ganz bedeutende. Dasselbe ergab sich vom Anion des Elektrolyten, indem bei der Abscheidung des *Cu* mit *Zn* aus $CuSO_4$- und $CuCl_2$-Lösungen, die beide im ccm .... 0,01 *Cu* enthielten, das eine Mal eine Maximalgeschwindigkeit von 2 cm, das andere Mal von 1,4 cm in der Sekunde beobachtet wurde.

Die Zahl der Kraftlinien, welche einen qcm durchsetzten, betrug bei allen durchgeführten Versuchen ungefähr 10000, und die Rotationsgeschwindigkeit wuchs mit der Intensität des magnetischen Feldes.

Es ist wohl sicher, dass die Wirkung der chemischen Reaktionen darauf beruht, dass durch sie eine geordnete Bewegung der Ionen hervorgebracht wird. Eine solche lässt sich aber auch herstellen, wenn man eine Diffusion im Elektrolyten veranlasst, d. h. verschieden konzentrierte Lösungen nebeneinander bringt.

Das Feld der oben beschriebenen Elektromagneten eignet sich zum Nachweise dieser Ionenbewegung, wenn die beiden übereinandergeschichteten Salzlösungen im Becherglase *S* (Fig. 198) in der aus dieser Zeichnung ersichtlichen Weise in seine Kraftlinien gebracht werden; denn der Kraftfluss liefert nach allen Richtungen eine horizontale Komponente, die auf die Bewegung der Ionen normal ist.



Versuch mit konzentrierter und verdünnter H_2SO_4 ergab Drehung der Flüssigkeit, die sich bei der Ummagnetisierung umkehrte. Die Winkelgeschwindigkeit der Rotation war am Rande geringer als gegen den Mittelpunkt des Becherglases. Der Drehungssinn ergab sich wie folgt: War z. B. K in Fig. 198 der Nordpol, so rotierte die Flüssigkeit von oben gesehen im Sinn des Uhrzeigers, also in einer Weise, wie wenn ein Strom aus der verdünnten in die konzentrierte Säure fliessen würde. Der H_2SO_4 analog verhielten sich HNO_3 und HCl. Auch bei der Uebereinanderschichtung von verschiedenen Elektrolyten drehte sich die Flüssigkeit; es kommt

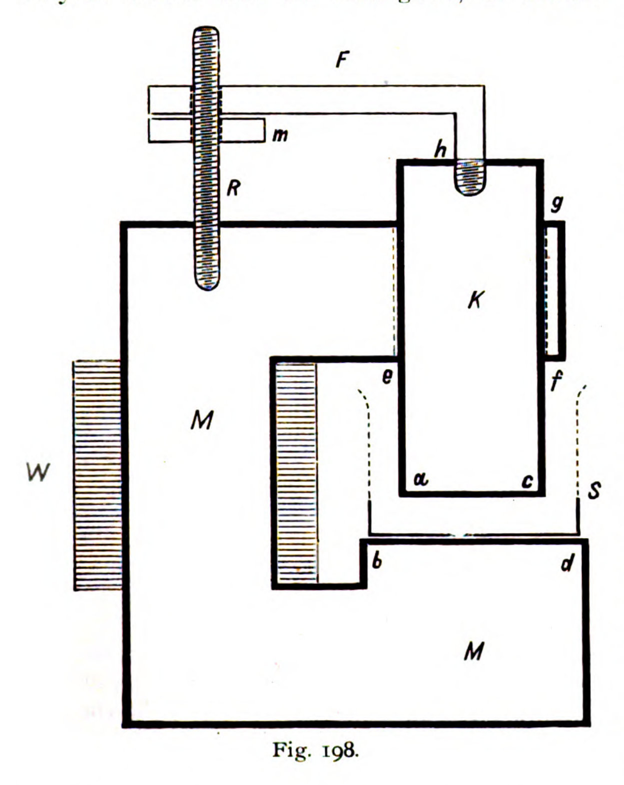


Fig. 198.

jedoch bei diesem Experimente der Umstand hinzu, dass man durch Konzentrationsänderung einer der Salzlösungen in vielen Fällen die Rotationsrichtung umkehren kann. Wurde z. B. auf H_2SO_4 von mittlerer Konzentration verdünnte HCl geschichtet, so ergab sich eine Drehung in einem bestimmten Sinn; der Drehungssinn änderte sich sofort, wenn an Stelle verdünnter HCl konzentrierte aufgeschichtet wurde.

Ausser an den angeführten Beispielen wurde die Drehung in beiderlei Sinn bei $CuCl_2$ und HCl festgestellt.

Wenn die Salzlösungen ungefähr gleiches spezifisches Gewicht besitzen, so gelingt es schwer, sie übereinander zu schichten. Man kann sich dadurch helfen, dass man einen Elektrolyt in ein Becherglas giesst, dessen Boden aus einer tierischen Membrane besteht, und indem man dasselbe in eine Schale hineinstellt, in der sich ein zweiter Elektrolyt befindet. Auf diese Weise wurde die Drehung bei $CuCl_2$ und $Co(NO_3)_2$ oder $FeSO_4$ beobachtet.

Durch Gelatinierung des einen Elektrolyten könnte man vielleicht diesen Zweck auch erreichen.

III. Abschnitt. Bewegung der Ionen durch das Lösungsmittel mit Hilfe des Magnetismus. Hier werden einige Versuche beschrieben, die jedoch zu keinen unzweideutigen Erfolgen führten. Der Gedankengang ist folgender. Sendet man einen galvanischen Strom durch eine Salzlösung, die sich im magnetischen Feld befindet, so gerät sie infolge des Druckes, welchen die Ionen wegen der grossen Reibung ausüben, in Bewegung. Würde man nun das Lösungsmittel an der Ausführung dieser Bewegung hindern, dann müssten die Ionen durch den Isolator gedrückt, also aus ihrer Strombahn abgelenkt werden. Durch Gelatinierung des Lösungsmittels kann man demselben die gewünschte Eigenschaft, die Unbeweglichkeit, verleihen.

Ferner: Wird in einer Salzlösung ein magnetisches Drehfeld erzeugt, so werden Ionenwechselströme induziert, die nach dem Lenzschen Gesetz gegenüber dem Magnetfeld ihre Lage aufrecht zu erhalten streben, d. h. also, dass sie die Ursache einer Rotation des Elektrolyten im Sinne der Drehfeldbewegung sein werden. Erzeugt man das Drehfeld auf bekannte Weise, z. B. zwischen zwei Eisenringen, und befindet sich der Elektrolyt in einem ringförmigen Gefäss zwischen denselben, so hat man bereits eine geeignete Versuchsanordnung. Ein über einem Elektrolyt schwingender Magnet muss offenbar gedämpft werden.

IV. Abschnitt. Allgemeine Bemerkungen. Die Empfindlichkeit der Versuche ist eine bedeutende; wenn man einen Tropfen einer Säure zu einer grossen Menge Wasser giebt und damit ein einseitig paraffiniertes Zinkscheibchen behandelt, beobachtet man noch eine deutliche Drehung. — Bei Metallfällungen ergaben sich Umfangsgeschwindigkeiten bis zu 10 cm/sek, bei Berührung zweier Elektrolyte bis zu 0,5 cm/sek. Man kann offenbar diese Geschwindigkeiten durch Anwendung stärkerer und auf die Ionenbahn senkrecht stehender Magnetfelder leicht auf den sechsfachen Betrag erhöhen. — Alle hier angeführten Versuche und Ueberlegungen stützen sich auf die Thatsache, dass man die geordnete Bewegung der elektrisch geladenen Atome und Atomgruppen unter geeigneten Bedingungen nachweisen kann.

Ueber die Art und Weise, wie bei der Berührung von verschieden konzentrierten Elektrolyten die Drehung der Flüssigkeit zu stande kommt, hat Drude in einer mündlichen Mitteilung folgende Ansicht ausgesprochen:



Die bereits mit „gleicher Geschwindigkeit“ diffundierenden Ionen würden im magnetischen Feld je nach ihrer Ladung im einen oder im andern Sinn abgelenkt; „das Ion mit grösserer Reibung nähme den Isolator mit und bestimmte daher die Rotationsrichtung“. Diese Anschauung stimmt mit dem bei Säuren beobachteten Drehungssinn.

Verfassers Ansicht über die Drehung der Elektrolyte bei Berührung und auch bei der Auflösung, wie Fällung von Metallen, besteht darin, dass nur die Bewegungszustände der Ionen an den Grenzflächen die Rotation verursachen, da sie nach der Nernstschen Auffassung die Ursache einer entstehenden „elektromotorischen Kraft“ sind. Man kann auf diese Weise die Wendepunkte erklären, aber es ist schwer zu verstehen, wie bei der Berührung von zwei verschiedenen Elektrolyten die angegebene Drehungsrichtung zu erklären wäre. „Sicher ist, dass bei dem qualitativen und quantitativen Ausbau der Versuche sich Gleichungen ergeben werden, in welchen die Lösungstension und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen enthalten sind, und dass man daher auf diese Weise zu neuen Bestimmungsmethoden für die genannten Grössen gelangen wird.“ H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Die Carbid- und Acetylen-Industrie im Auslande. Acetylen in Wissensch. u. Ind. **4**, 33—37 (1901). Aus dieser Mitteilung sei erwähnt, dass in Frankreich zur Zeit 20 Carbidfabriken im Betrieb sein sollen (gegen 2 im Jahre 1895), deren Gesamt-Betriebskräfte 50000 Pferdekräfte und die jährliche Produktion 22000000 kg sein sollen. Die Zahl 22000000 ist aber gegenüber den 50000 Pferdekräften offenbar zu klein. — Im weiteren werden Ausfuhr und Einfuhr in Frankreich bis 1897, sowie gesetzliche Bestimmungen daselbst über Transport, Verpackung und Gebrauch besprochen.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Greifswald. Prof. J. H. van't Hoff wurde zum Ehrendoktor der medizinischen Fakultät in Greifswald ernannt.

Hannover. a. o. Professor Fr. Paschen (Physik) wurde als o. Professor nach Tübingen berufen.

München. Pringsheim (Physik) wurde zum o. Professor ernannt. — Prof. v. Pettenkofer starb im Alter von 83 Jahren. — Prof. M. Friese (Elektrotechn.) hat nach zweisemestriger Thätigkeit seine Entlassung eingereicht.

Strassburg. J. Zenneck habilitierte sich für Physik.

Graz (Technische Hochschule). Oberrealschul-Professor F. Hemmelmeyer habilitierte sich für organische Chemie.

Wien (Universität). A. Franke und J. Pollak habilitierten sich für Chemie. — Prof. K. Natterer (Chemie) starb im Alter von 40 Jahren.

SPRECHSAAL.

Das Bullier-Patent in Frankreich.

Während der I. Civilsenat des Reichsgerichtes im März 1899 das Bulliersche Carbidpatent Nr. 77168 in letzter Instanz für ungültig erklärt hat, ist seitens des Appellhofes in Frankreich nunmehr das entsprechende französische Patent Nr. 236160 im Berufungsstreitverfahren für rechtsgültig erklärt worden. Die Carbidfabrikation ist dadurch bis 1908 in Frankreich für die Société des carbures metalliques und ihre Lizenznehmer monopolisiert. Das Urteil des französischen Obergerichts erörtert die Arbeiten von Travers und Willson und bestätigt das Patent Bullier, indem es annimmt, dass Bullier der Erste war, der den von ihm beschriebenen Vorgang der elektrischen Erschmelzung von Erdalkalicarbiden aus Kalk und Kohle, die nach festem Verhältnis gemischt werden, verwirklicht und technisch verwendet hat, und indem es ferner gelten lässt, dass Bullier als Erster nach diesem elektrochemischen Verfahren in dem Carbid CaC_2 ein neues technisches Produkt erhalten hat, welches durch seine Schmelzflüssigkeit bei der Temperatur seiner Entstehung, Krystallisationsfähigkeit, Homogenität und wesentliche Reinheit im erstarrten Zustande charakterisiert wird. Die Nichtigkeitserklärung des Bullierschen Patentes im Auslande erwähnt das französische Obergericht, indem es sie gegenüber dem Ergebnis der eigenen Verhandlungen für belanglos betrachtet.

Neutrales Wasserstoffsuperoxyd.

Aus Anlass einer Bemerkung Herrn von Hubers (Nr. 35, S. 491), dass neutrales Wasserstoffsuperoxyd nicht im Handel und unhaltbar sei, macht die Firma E. Merck, Darmstadt, darauf aufmerksam, dass sie seit einem halben Jahre absolut chemisch reines, neutrales und auch haltbares Wasserstoffsuperoxyd in den Handel bringe, bezüglich dessen auf einen Aufsatz von Hesse (Apoth.-Ztg. 1900, Nr. 77) verwiesen wird. Diese Mitteilung dürfte allgemeineres Interesse verdienen. D. Red.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Angemeldet am 3. Januar 1901:

Heimann, Berlin, Verfahren zur Versilberung von Metallgegenständen. H. 24284 vom 17. 11. 99. Kl. 48b.

Am 10. Januar 1901:

Nernst, Göttingen, und Glaser, Coburg, Röhrenförmiger elektrolytischer Glühofen. N. 5094 vom 28. 2. 00. Kl. 21h.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Schwefelerzen und Hüttenprodukten. S. 12684 vom 24. 7. 99. Kl. 40a.

Am 14. Januar 1901:

Cowper-Coles, Westminster, Verfahren und Apparat zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen. C. 8504 vom 6. 9. 99. Kl. 48a.

Am 17. Januar 1901:

Otto, Neuilly (Seine), Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen; Zus. z. Pat. 96400. O. 3309 vom 11. 12. 99. Kl. 12i.

Wunder, Nürnberg, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen, bezw. von Alkalisilikat neben Chlor oder Chlorschwefelverbindungen. W. 15889 vom 1. 12. 99. Kl. 12l

Franke, Berlin, Maschine zum Füllen von Sammlerelektroden mit wirksamer Masse. F. 12743 vom 17. 3. 00. Kl. 21b.

Meurer, Köln, Verfahren zur Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden. M. 15315 vom 9. 5. 98. Kl. 40a.

Am 21. Januar 1901:

Job, Rennes, Voltametrischer Strommesser. J. 5762 vom 12. 6. 00. Kl. 21e.

Am 24. Januar 1901:

v. Michalowski, Krakau, Verfahren zur Herstellung der Nickeloxydelektrode bei alkalischen Zinksammlern; Zus. z. Pat. 112351. M. 18220 vom 28. 5. 00. Kl. 21b.

A.-G. Elektricitätswerke vorm. Kummer & Co., Dresden, Elektrischer Kondensator. A. 7453 vom 17. 10. 00. Kl. 21g.

Vogel, Berlin, Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten, band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. V. 3801 vom 7. 2. 00. Kl. 21h.

Bullier und Société des Carbures métalliques, Paris, Verfahren zur Abscheidung und Trennung von Metallen zusammengesetzter Schwefelerze. B. 25887 vom 17. 11. 99. Kl. 40a.

Steinhart, Vogel und Fry, London, Verfahren zur Entwässerung von Zinkchlorid. St. 6249 vom 30. 12. 99. Kl. 40a.

Kollof und Bantje, Berlin, Verfahren zur Erzeugung gefleckter Metallfärbungen. K. 19637 vom 26. 5. 00. Kl. 48a.

Pfannhauser, Wien, Voltametrische Wage. P. 11264 vom 25. 1. 00. Kl. 48a.

Am 28. Januar 1901:

Engels, Essen, Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. E. 6085 vom 20. 9. 98. Kl. 12i.

Nicolai, Berlin, Calciumcarbid; Zus. z. Pat. 108074. N. 5225 vom 11. 6. 00. Kl. 12i.

Kaeppel, Mannheim, Gewinnung technisch reiner Chlorzinklösungen aus mit Kochsalz verunreinigten Chlorzinklaugen. K. 19305 vom 13. 3. 00. Kl. 12n.

Am 31. Januar 1901:

David, Barcelona, Sammlerelektrode, deren Masseträger aus übereinander in Abständen angeordneten ebenen oder rinnenförmigen Bleiplättchen bestehen. D. 11004 vom 26. 9. 00. Kl. 21b.

Hirschlaff und Mücke, Berlin, Herstellung von Sammlerelektroden. H. 23265 vom 13. 12. 99. Kl. 21b.

Relin & Rosier, Levallois-Perret, Verbesserte Elektrodenplatte für Sammelbatterieen. R. 13762 vom 6. 12. 99. Kl. 21b.

Patenterteilungen.

Erteilt am 31. Dezember 1900:

Limb, Lyon, Verfahren zur Darstellung von Carbiden der Erdalkalimetalle aus den entsprechenden Erdalkali-Sulfiden oder Sulfaten. Nr. 117920 vom 3. 12. 99. Kl. 12i.

The Commercial Development Corporation Ltd., Liverpool, Elektrolytischer Zersetzungsapparat. Nr. 117971 vom 2. 6. 99. Kl. 12l.

Darmstädter, Darmstadt, Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalz-Lösungen auf elektrolytischem Wege. Nr. 117949 vom 3. 11. 99. Kl. 12n.

Stendebach, Leipzig, und Reitz, Dennwitz, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Nr. 117925 vom 10. 9. 99. Kl. 21b.

von Kandó, Budapest, Flüssigkeitsrheostat mit Druckluftbetrieb. Nr. 117836 vom 6. 8. 99. Kl. 21c.

Am 7. Januar 1901:

Lavollay und Bourgoin, Verfahren zur Behandlung alkoholischer Getränke mit Manganaten und dem elektrischen Strome. Nr. 118048 vom 29. 6. 00. Kl. 6d.

Acker, Niagara Falls, Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zusatz z. Pat. 117358. Nr. 118049 vom 22. 8. 99. Kl. 12l.

Müller, Hagen, Verfahren zur Herstellung von negativen Polelektroden für elektrische Sammler. Nr. 118088 vom 12. 3. 99. Kl. 21b.

Ugrimow, Moskau, Elektrische Heiz- und Kochvorrichtung. Nr. 118051 vom 22. 12. 99. Kl. 21h.

Am 13. Januar 1901:

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Permanganaten mittels Ozon. Nr. 118232 vom 27. 2. 00. Kl. 12n.

Friese-Greene, London, Verfahren zum Markieren, Beschreiben, Bedrucken und dergl. von Papier, Geweben oder ähnlichen Stoffen auf elektrolytischem Wege. Nr. 118205 vom 18. 6. 98. Kl. 15b.

Bullier und Société des Carbures métalliques, Paris, Verfahren zur Darstellung von Schwermetallen, bezw. deren Carbiden im Schmelzfluss. Nr. 118177 vom 16. 3. 99. Kl. 40a.

Darling und Harrison, Philadelphia, Elektrolytische Zelle für Schmelzen. Nr. 118178 vom 29. 11. 99. Kl. 40a.

Nothmann, Kattowitz, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Zinkerzen und zinkhaltigen Abfällen. Nr. 118291 vom 19. 10. 98. Kl. 40a.

Becker, Paris, Anodenträger für die elektrolytische Behandlung von Metallabfällen. Nr. 118249 vom 8. 10. 99. Kl. 48a.



Engels, Essen, Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Ueberzuges aus Karborundum. Nr. 118208 vom 12. 9. 99. Kl. 80b.

Am 21. Januar 1901:

Schoop, Zürich, Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Nr. 118450 vom 18. 7. 99. Kl. 12i.

Acker, Niagara Falls, Gewinnung von Aetzkali durch feuerflüssige Elektrolyse. Nr. 118391 vom 22. 8. 99. Kl. 12l.

Quintaine, Argenteuil, Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustande. Nr. 118358 vom 18. 5. 00. Kl. 40a.

Hoffmann, Mannheim, Schmelzofen. Nr. 118456 vom 11. 1. 00. Kl. 40a.

Am 24. Januar 1901:

Merck, Darmstadt, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Tropinon. Nr. 118607 vom 1. 4. 00. Kl. 12p.

Hirschmann, Berlin, Elektrolytischer Stromunterbrecher. Nr. 118663 vom 25. 6. 99 Kl. 21g.

Am 28. Januar 1900:

Heim, Hannover, Verfahren, um beim Betriebe die Kapazität von elektrischen Sammelbatterieen erheblich zu steigern. Nr. 118666 vom 18. 2. 00. Kl. 21b.

Cheval und Lindemann, Brüssel, Elektrischer Sammler. Nr. 118676 vom 25. 8. 99. Kl. 21b.

Friedeberg, Berlin, Schmelzofen für Metalle, insbesondere für Stahl und Eisen. Nr. 118774 vom 2. 6. 00. Kl. 31a.

Société des piles électriques, Paris, Verfahren zur Gewinnung von Zink und Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. Nr. 118670 vom 24. 11. 99. Kl. 40a.

Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch, Ruysbroeck, Erhöhung der Widerstandsfähigkeit eiserner Säurebehälter gegen den Angriff von Säuren. Nr. 118846 vom 22. 12. 99. Kl. 48d.

Heraeus, Hanau, Verfahren zum Reinigen von Aluminium mit Aluminium. Nr. 118868 vom 20. 1. 00. Kl. 49f.

Aenderungen in der Person des Inhabers.

Mayer, Kalk bei Cöln, und Pohl, Cassel, Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle. Nr. 116822. Kl. 21f.

Andersen und Westengaard, Kopenhagen, Verfahren und Vorrichtung zum Gerben von Häuten mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nr. 110771. Kl. 28.

Haas, Muttenz, Sammlerelektrode mit nachgiebigem Metallrahmen. Nr. 107513. Kl. 21.

NEUE BÜCHER.

Deutsche Chemische Gesellschaft. **Einweihung des Hofmann-Hauses** am 20. Oktober 1900. Festbericht, erstattet von A. Pinner. Mit zwei Tafeln und Abbildungen. 107 Seiten. Eigentum der Gesellschaft. Verlag von R. Friedländer & Sohn. 1901.

Der Festbericht ist bereits in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienen. Er enthält: Geschichte der Entstehung dieses Heims der Gesellschaft, Beschreibung der Feierlichkeiten bei der Eröffnung, Baubeschreibung, Ansprachen von J. F. Holtz, Festrede von J. Volhard, Zur Geschichte der Indigo-Synthese von A. v. Baeyer, die Entwicklungsgeschichte der Indigo-Fabrikation von H. Brunck, Geldbeiträge und Geschenke für das Haus. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Ausser den in Nr. 37 und 38 bekannt gegebenen Vorträgen ist noch angemeldet:

Vortrag Nr. 14. Dr. Rothmund-Göttingen: Ueber die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung (nach Versuchen von Wilsmore).

Vortrag Nr. 15. Dr. Coehn-Göttingen: Ueber das elektrochemische Verhalten des Acetylens.

Die Versendung der Tagesordnung an die Herren Mitglieder soll am 3. April erfolgen, etwaige weitere Exemplare sind von der Geschäftsstelle zu verlangen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 799. Marie, Ch., Préparateur de chimie appliquée (Electrochimie) à la faculté des sciences de Paris, Paris 71bis, rue de Vaugirard.

Adressenänderungen.

Nr. 706. Möller, jetzt: Hamburg, St. Anscharplatz 5, I.

„ 797. Just, jetzt: Leipzig, Linnéstrasse 2 3.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 40. | 4. April 1901. | VII. Jahrgang.

ÜBER EIN NEUES PHONOGRAPHISCHES PRINZIP.

Von *W. Nernst* und *R. v. Lieben*.

(Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Chemie zu Göttingen.)



Bekanntlich hat in neuerer Zeit der Phonograph von Poulsen[1]) berechtigtes Aufsehen erregt, nicht nur wegen der überaus reinen Wiedergabe der menschlichen Sprache, sondern vor allem auch wegen der Originalität des diesem Apparate zu Grunde liegenden Gedankens.

Anstatt, wie Edison, die durch Schallwellen verursachten mechanischen Deformationen weicher Massen zur Fixierung von Tönen zu verwenden, benutzt Poulsen gleichsam den magnetischen Eindruck, der durch die Wirkung von Mikrophonströmen in einer magnetisch deformierbaren Substanz (Stahl) erzeugt wird.

Offenbar aber kann man allgemein jeden Vorgang, der zu einer dauernden, der betreffenden Wirkung proportionalen oder annähernd proportionalen Veränderung Veranlassung giebt, als phonographisches Prinzip verwenden; man könnte in dieser Hinsicht an die Elektrisierung von Isolatoren denken, wodurch man sozusagen zum elektrostatischen Gegenstück des Poulsenschen elektromagnetischen Apparates gelangen würde, an photochemische Prozesse u. s. w. Der Elektrochemiker wird sich jedoch in erster Linie der dauernden Veränderung, die ein galvanischer Strom an einer Elektrode erzeugt, d. h. der galvanischen Polarisation erinnern.

Man gelangt so zu folgender Versuchsanordnung (Fig. 199): Ein Platinband ohne Ende, das auf zwei Rollen läuft, wird durch einen Motor in dauernde Bewegung gesetzt und zunächst durch Mikrophonströme galvanisch polarisiert; da der Bedingung Genüge geleistet werden muss, dass die durch die Stromschwankungen erzeugten variablen Polarisationen räumlich getrennt werden, so muss das Platinband einerseits hinreichend schnell sich verschieben, anderseits aber muss die Berührungsstelle zwischen Band und Elektrolyt möglichst schmal sein. Letztere Bedingung lässt sich in der Weise hinreichend erfüllen, dass man als Elektrolyt einen mit einer leitenden Flüssigkeit getränkten Holzkeil verwendet, der sich in einem mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllten und mit einer Elektrode versehenen Glastrog befindet.

In der That gelingt der Versuch vollkommen; man hört eine mehr oder minder deutliche Wiedergabe bei Verwendung der verschiedensten Elektrolyte, und zwar bisweilen sehr viele Male

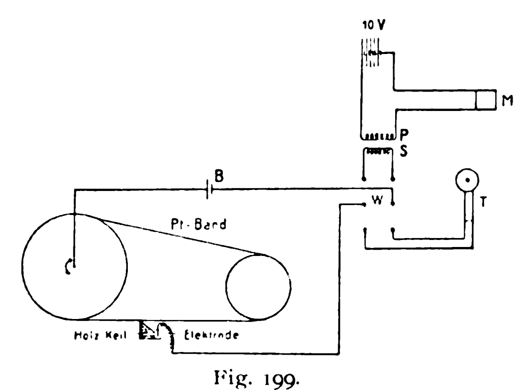


Fig. 199.

Erklärung: M ist ein Mikrophon, das in die primäre Spule eines Transformators geschlossen und mit fünf Akkumulatoren gespeist wird; S ist die sekundäre Spule des Transformators. Zur Aufnahme stellt die Wippe W die Verbindung mit S, zur Wiedergabe mit dem Telephon T her. B ist eine Batterie von variabler Spannung, die nach Bedarf in den Stromkreis geschaltet werden kann.

hintereinander, ehe die Lautstärke merklich gesunken ist[1]). Man bemerkt jedoch leicht das zunächst ganz unerwartete Resultat, dass zur Wiedergabe ein Strom im Telephonkreis erforderlich ist, und dass, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, die Wiedergabe um so lauter erfolgt, je stärker dieser Strom ist; zur Regulierung dieses Stromes kann eine variierbare

1) Wied. Ann., N. F. **3**, 754 (1900).

1) Den oben beschriebenen Versuch stellte ich bereits im Juni vorigen Jahres an; ohne davon Kenntnis zu haben, machte bald darauf Herr stud. v. Lieben gesprächsweise mir den Vorschlag, einen Phonographen auf die Widerstandsänderungen zu gründen, die durch elektrolytische Ablagerung von Oxydschichten oder dergl. auf metallischen Elektroden erzeugt werden können. Hierauf setzten wir die Untersuchung gemeinsam fort.
W. Nernst.

elektromotorische Kraft in den Stromkreis geschaltet werden.

Offenbar ist diese Erscheinung mit der Auffassung, dass die Ströme, welche bei der Reproduktion das Telephon zum Tönen bringen, lediglich Entladungsströme einer polarisierten Elektrode sind, nicht vereinbar; eine solche Entladung müsste natürlich auch in stromlosem Zustande erfolgen, und ein konstanter Strom könnte keinen merklichen Einfluss ausüben, weil die durch die Polarisation hervorgerufenen Stromschwankungen, auf die ja allein das Telephon reagiert, sich über den konstanten Strom superponieren müssten.

Die Annahme, dass Widerstandsänderungen (Uebergangswiderstände) am polarisierten Platinbande den Effekt verursachen, würde allerdings mit dem oben beschriebenen Verhalten übereinstimmen; denn es würde natürlich eines Stromes bedürfen, um die erwähnte Widerstandsänderung wirksam zu machen, und die Tonstärke müsste, wie auch beobachtet, mit der Stromintensität des konstanten Stromes ansteigen. Folgende Beobachtungen aber lassen auch diese Erklärung zunächst fraglich erscheinen. Es ist schwer anzunehmen, dass Wasserstoff- oder Sauerstoffpolarisation am Platin merkliche Widerstandsänderung veranlasst; man beobachtet ferner einen sogar sehr starken Effekt bei Anwendung von Silbercyankalium-Lösung und beweglichem Silberstreifen (siehe nachf. Mitteilung), wo doch eine irgendwie in Betracht kommende Widerstandsänderung nicht zu erwarten ist.

Für die wahrscheinlichste möchten wir folgende Auffassung halten: Die Schwankungen der Mikrophonströme bewirken eine oberflächliche Auflockerung der am Elektrolyt vorübergleitenden Metallelektrode; nach Maassgabe dieser Auflockerung, die natürlich mit einer Aenderung der Polarisationskapacität verbunden sein wird, entstehen bei der Reproduktion Schwankungen des konstanten Stromes, welche das Telephon zum Tönen bringen.

Obwohl, wie schon bemerkt, in einzelnen Fällen eine recht deutliche und auch hinreichend laute Wiedergabe des gesprochenen Wortes erfolgt, so glauben wir doch, der beschriebenen Vorrichtung wegen ihres häufig unbeständigen Verhaltens und auch aus anderen Gründen eine praktische Verwendbarkeit nicht zusprechen zu können.

In der nachfolgenden Notiz werden eine Anzahl spezieller Beobachtungen mit dem beschriebenen „elektrochemischen Phonographen“ mitgeteilt.

(Eingegangen: 15. März.)

EINIGE BEOBACHTUNGEN AM „ELEKTROCHEMISCHEN PHONOGRAPHEN“.

Von *Robert v. Lieben*.

(Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Chemie zu Göttingen.)

n Fortsetzung der in voriger Notiz beschriebenen Versuche nahm ich die Aufgabe in Angriff, noch andere Metalle als das bisher untersuchte Platin auf ihre Verwendbarkeit für den „elektrochemischen Phonographen“ zu prüfen.

Da das öfter vorkommende Reissen des oben (S. 533) beschriebenen *Pt*-Bandes (infolge der fortwährenden Durchbiegungen), sowie die Schweissstelle eine ungestörte Untersuchung verhinderten, so war man genötigt, eine andere Anordnung zu treffen.

Folgende Einrichtung erwies sich als brauchbar (Fig. 200):

Eine etwa 2 mm starke Kupferscheibe von 450 mm Durchmesser, zwischen zwei starke gusseiserne Platten verschraubt, rotiert in einem Spitzenlager. Parallel zu den Gussplatten ist auf die Axe eine zweite Antriebscheibe (gleichfalls aus Gusseisen) aufgekeilt. Diese erhält ihren Antrieb durch eine seitlich angreifende Friktionsrolle (aus Kautschuk), welche am Ende der verlängerten Axe eines kleinen Elektromotors sitzt. Verschiebt man nun den Elektromotor (der auf Gleitschienen ruht) senkrecht zur Axe der *Cu*-Scheibe, so greift die Friktionsrolle einmal an der Peripherie der Antriebscheibe, einmal wieder in der Nähe ihres Centrums an, und ermöglicht so das Einstellen verschiedener Geschwindigkeiten der *Cu*-Peripherie. Die Stromzuführung zur *Cu*-Scheibe, deren Peripherie sorgsam abgedreht und poliert sein muss, kann



direkt durch das Spitzenlager erfolgen. Die andere Elektrode sitzt in einem kleinen Glaströgchen (etwa 20 × 5 × 10 mm) neben dem Holzkeil (Buchenholz oder Rohr), der mit dem betreffenden Elektrolyten getränkt ist. Es war vorteilhaft, das Trögchen mit einer schwachen Feder zu verbinden, wodurch der Holzkeil unter sanftem Druck mit seiner Schneide (deren Berührungsfläche etwa $1/2$ mm breit war) auf der *Cu*-Peripherie (etwa $3/4$ mm breit) ruhte. Die geringste zur deutlichen Reproduktion erforderliche Umdrehungszahl betrug etwa 60 in der Minute; doch steigt die Reinheit des Tones mit wachsender Geschwindigkeit. Auf der Peripherie hatten ein bis zwei Worte bequem Platz. Um die Wiedergabe gänzlich von Nebengeräuschen zu befreien, musste man einen Bausch (aus Löschpapier oder ähnlichem), der mit dem betreffenden Elektrolyten getränkt war, unter gelindem Druck auf der *Cu*-Peripherie schleifen lassen. Dies verhinderte das Auskrystallisieren des durch die Luft sich bewegenden Adhäsionshäutchens des Elektrolyten, ohne dabei die Peripherie zu stark zu benetzen.

Nebenstehende Fig. 200 stellt schematisch die verwendete Schaltung dar. Diese deckt sich fast völlig mit der in der obigen Arbeit beschriebenen. Hinzugefügt ist nur der Widerstand W_1 mit dem Schleifkontakt c, der es ermöglicht, die jeweilige Spannung des Trögchens abzukompensieren, so dass das Nullinstrument G Stromlosigkeit anzeigt. Der Strom nimmt also bei der Aufnahme folgenden Lauf: Von der Akkumulatorenbatterie A_1 ausgehend, geht er durch den Kommutator C, teils durch den Widerstand W_1 und das Volt-Meter VM, teils aber zur *Cu*-Peripherie (der Scheibe), von dieser durch den getränkten Holzkeil zur Elektrode, von hier durch das Ampèremeter AM durch die *Hg*-Wippe W, dann durch die sekundäre Spule S, durch die Wippe W, das Nullinstrument G zum Schleifkontakt c, dem Kommutator C in die Batterie A_1 zurück. Soll reproduziert werden, so schaltet man die Wippe W um, so dass der Strom durch das Telephon T fliesst. Bei der Aufnahme wirkt die Batterie A_2, die den Strom durch das Mikrophon M und die primäre Spule P sendet. Beim Sprechen entstehen also Induktionsstösse in S, die sich über den konstanten Strom der Batterie A_1 superponieren und derart seine Intensität variieren. Das Transformationsverhältnis P auf S erwies sich durchaus nicht als belanglos; durch Ausprobieren wurde es mit 1:80 als gut befunden. Es wurden hierüber nicht viel Versuche angestellt, doch dürfte ein bestimmtes Optimum existieren. Widerstand von Mikrophon und Telephon wurden möglichst gering gewählt. Das Mikrophon direkt in den Stromkreis der Batterie A_1 zu schalten, erweist sich als sehr unvorteilhaft, da man wegen der bei höheren Stromdichten an der Berührungsstelle des Holzkeils auftretenden

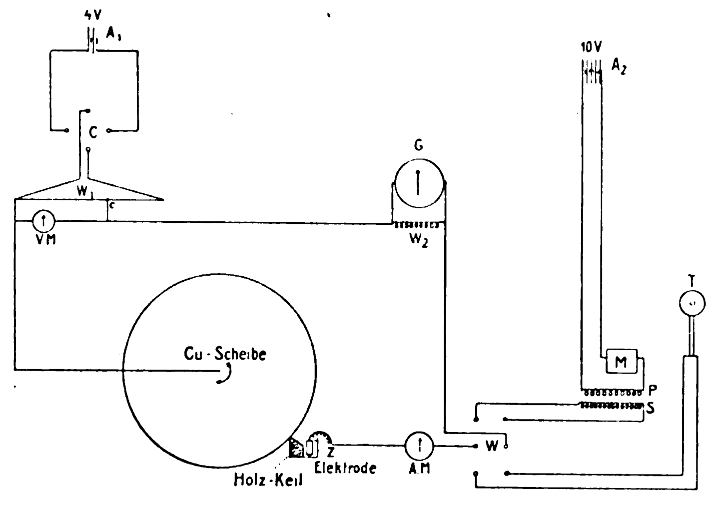


Fig. 200.

Nebengeräusche (wie Unterbrechungen durch Gasbläschen u. s. w.) eben an eine bestimmte, sehr kleine Intensität des Stromes gebunden ist, das Mikrophon aber für so schwache Ströme bei weitem nicht die genügende Empfindlichkeit besitzt.

In folgendem sollen die markantesten der angestellten Versuche kurz mitgeteilt und Bemerkungen, die für die Theorie der Erscheinung von Belang sein könnten, jedem Versuch angefügt werden:

I. Lösung: $CuSO_4$ (einfach normal). Aufnahme und Reproduktion bei 4 Volt.

a) neutrale Lösung.

Kathode: *Cu*-Peripherie; Anode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert sechs- bis achtmal deutlich, worauf es verschwindet.

b) saure Lösung (mit H_2SO_4 angesäuert).

Kathode: *Cu*-Peripherie; Anode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert ein- bis zweimal schwach (hierbei wirkt störend, dass metallisches *Cu* sich abschabt).

c) alkalische Lösung (mit KOH versetzt). Reproduziert ungleich besser und lauter, mitunter 30 bis 40 mal (die Reproduktion gelingt hier auch mit sehr kleinen Spannungen, *Cu*-Voltameter).

d) die Lösungen in a), b), c) wurden auch bei umgekehrter Stromrichtung ebenfalls bei 4 Volt Spannung untersucht (hier musste sich also die *Cu*-Peripherie direkt elektrisch oxydieren). Die Reproduktion blieb jedoch weit hinter der erwarteten zurück, indem das Wort bloss drei bis viermal wiederholt wurde.

Bemerkung ad I. a), b), c).

In sämtlichen Fällen wird das fein verteilt ausgeschiedene *Cu* jedenfalls an der Luft oxydiert werden, nur wird es sich in sauerer Lösung sogleich lösen, während es in alkalischer erhalten bleibt.

II. Lösung: $ZnSO_4$ (dreifach normal). Aufnahme und Reproduktion bei 4 Volt.

a) neutrale Lösung.

1. Kathode: *Cu*-Peripherie; Anode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert sechs- bis achtmal deutlich, nicht laut. (Auch hier tritt im stromlosen Zustande keine Reproduktion ein.)

2. Anode: *Cu*-Peripherie; Kathode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert schlechter als a) 1, verschwindet schneller.

b) saure Lösung (mit H_2SO_4 angesäuert).

1. Kathode: *Cu*-Peripherie; Anode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert ein- bis zweimal schlecht.

2. Anode: *Cu*-Peripherie; Kathode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert wie b) 1.

c) alkalische Lösung (mit KOH versetzt).

1. Kathode: *Cu*-Peripherie; Anode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert sehr laut und deutlich, oft 200 bis 300 mal ohne merkliche Schwächung.

Das Undeutlicherwerden und schliessliche Verschwinden der Töne beruhte hier (wie auch bei andern Versuchen) auf einer Veränderung (Verbreiterung) der Berührungsstelle der Holzschneide. So konnte man häufig durch Entfernen des gelatinösen $Zn(OH)_2$, das sich auf der Schneide zusammengeballt hatte, das schon verstummte Telephon wieder zu deutlichem Sprechen bringen. Liess man längere Zeit den Niederschlag auf der Schneide, so verwischten sich endgültig durch superponierte Abscheidung die Tonkurven.

2. Anode: *Cu*-Peripherie; Kathode: *Cu*-Elektrode. Reproduziert zehn- bis zwölfmal, auch öfter, aber recht undeutlich.

Bemerkung ad II. a) 1.; b) 1.; c) 1.

Diese Versuchsreihe ist unrein, da sich neben *Zn* auch stets *Cu* abscheiden musste, sie deckt sich daher teilweise mit der Versuchsreihe I.

III. Lösung eines Zinkats (erhalten durch Versetzen von $ZnSO_4$ mit KOH und Lösen des Niederschlages in überschüssiger KOH).

1. Kathode: *Cu*-Peripherie; Anode: *Zn*-Elektrode. Reproduziert laut und deutlich, oft einige hundert Mal.

Die Aufnahme erfolgte hier durch Abkompensieren der Gegenspannung des elektrolytischen Trögchens stromlos. Reproduktion erfolgte auch hier nie stromlos; sie gelang nach beiden Stromesrichtungen, jedoch bedeutend besser, wenn die *Cu*-Peripherie Kathode war.

2. Anode: *Cu*-Peripherie; Kathode: *Zn*-Elektrode. Reproduktion bedeutend schlechter, hört in kurzer Zeit auf.

Die Aufnahme gelingt bei 1 bis 2 Volt Spannung (vom abkompensierten Nullpunkt aus) in beiden Stromesrichtungen ziemlich gleich gut, nur gilt für die Reproduktion stets der Vorzug der Richtung, wo die Peripherie Kathode ist. Beim Hinaufgehen mit der angelegten Spannung wird die Reproduktion viel lauter, und zwar sicherlich nicht proportional mit dem Steigen derselben (wahrscheinlich im quadratischen Verhältnis). Geht man über 4 Volt hinaus, so erscheinen meist beträchtliche Nebengeräusche (Gasblasen), die störend wirken. Die Intensität des durchgehenden Stromes betrug bei 1 Volt etwa 1,2 Milli-Ampère.

Bemerkungen ad III.

ad 1. Man bemerkt hier nach einiger Zeit Stromdurchgang (*Cu*-Peripherie Kathode) ein Sinken der guten Reproduktionswirkung, das sich daraus erklärt, dass sich (sekundär) die *Zn*-Elektrode von selbst mit *Cu* überzieht, welches auch etwas oxydiert wird. Hierdurch hat man in kurzer Zeit *Cu* an der Peripherie gegenüber von CuO und *Cu* an der kleinen Elektrode,



wodurch sich das Sinken der Spannung des elektrolytischen Trögchens erklärt. (Die elektrolytische *Zn*-Abscheidung an der Peripherie ist wegen der grossen Oberfläche derselben und der geringen ausgeschiedenen *Zn*-Mengen nicht von Belang.) Ausserdem steigt durch die Oxydation der Elektrode auch der Widerstand des Trögchens. Hat man etwa 2 Volt angelegt, so erhält man im Anfang (so lange *Cu* und *Zn* noch rein sind) 3 Volt (= 2 Volt + 1 Daniell); binnen kurzem sinkt jedoch die Spannung auf 2 Volt, und daher auch die bei 3 Volt so kräftige Wirkung. Durch Kommutieren gelingt es leicht, die *Zn*-Elektrode von *Cu* zu befreien und zu desoxydieren, so dass man binnen kurzer Zeit die frühere gute Wirkung wieder erhält.

ad 2. In diesem Falle (*Cu*-Peripherie Anode) geht das *Cu* der Peripherie in Lösung und ausserdem oxydiert sich die Peripherie, wodurch der schlechtere Reproduktionseffekt plausibler wird.

IV. Lösung: $KAgCy_2$ in H_2O gelöst.

1. Kathode: *Ag*-Peripherie (erhalten durch Versilbern der *Cu*-Peripherie); Anode: *Ag*-Elektrode reproduziert nicht so laut wie III, aber ungemein deutlich, bei reiner *Ag*-Elektrode (später Oxydation) einige hundert Mal ohne merkliches Schwächerwerden.

Die Aufnahme erfolgte bei stromlosem Zustand.

Die Reproduktion gelingt nach beiden Stromesrichtungen, jedoch auch hier erheblich besser, wenn die Peripherie Kathode ist. Die Reproduktionswirkung sinkt jedoch rasch, wenn die Elektrode schon etwas oxydiert ist; auch hier kann man durch Kommutieren die Elektrode wieder desoxydieren, wodurch die gute Wirkung wieder erscheint.

2. Anode: *Ag*-Peripherie; Kathode: *Ag*-Elektrode. Reproduziert bedeutend schlechter als IV. 1, kaum ein- bis zweimal deutlich.

Die Aufnahme gelingt bei IV. 1. in beiden Stromrichtungen gleich gut, nur gilt auch hier der für die Reproduktion wesentlich grössere Vorzug der einen Stromesrichtung (*Ag*-Peripherie Kathode).

Das Steigen mit der angelegten Spannung erhöht in diesem Fall die Reproduktion nicht erheblich. Die stärkste Wirkung wurde bei 4 bis 5 Volt erzielt.

Bei 1 Volt betrug die durchgehende Stromstärke nur 0,4 Milli-Ampère, während sie bei den früheren Versuchen oft zehn- bis zwölfmal so gross war.

Bemerkungen ad IV.

ad 1. Die durchgehende Stromstärke sank ungemein rasch, vielleicht durch den erhöhten Widerstand, der durch die Oxydation der Elektrode auftritt.

ad. 2. Es erscheint bemerkenswert, dass die Reproduktion bei der Stromrichtung, wo *Ag* gelöst wurde, sehr viel schlechter war, als bei der, wo *Ag* sich auf die Peripherie niederschlug.

Da eine beträchtlichere Oxydation der *Ag*-Peripherie an der Luft sehr unwahrscheinlich ist, so ist auch hier an eine etwaige Aenderung des Uebergangswiderstandes nicht recht zu denken.

V. Lösung: KJ in H_2O (fünffach normal).

1. Kathode: *Ag*-Peripherie; Anode: *Pt*-Elektrode. Reproduziert (bei gleicher durchgehender Stromstärke wie früher [IV. 2.]) bedeutend leiser und undeutlicher, dabei sehr unbeständig. Auch tritt bei höherer Spannung starkes Rauschen ein, das sich durch die *H*-Entwicklung erklärt. Diese verdeckt offenbar die hörbare Wirkung fast völlig.

2. Anode: *Ag*-Peripherie; Kathode: *Pt*-Elektrode. Reproduziert relativ zu V. 1. um vieles deutlicher und lauter, oft 10 bis 15 mal.

Die Aufnahme gelingt auch hier (bei V. 1. und 2.) in beiden Stromesrichtungen ziemlich gleich gut, bei einem Optimum der Spannung von etwa 2 Volt; höhere Spannung ruft zu viel Nebengeräusche hervor. Die Dauer und Reinheit der Reproduktion war sehr gering. Die bei 1 Volt durchgehende Stromstärke betrug etwa 4 bis 5 Milli-Ampère.

Bemerkung ad V.

ad 1. Die *H*-Abscheidung wirkt durch Rauschen sehr störend; besonders scheint das Freiwerden und Nichthaften des *H*, im Gegensatz zu dem sich zunächst mit dem *Ag* verbindenden *J*, das Nebengeräusch hervorzurufen. Im allgemeinen wirkt die Abscheidung der fest und glatt haftenden Metalle im günstigen Sinne, während alle gasförmigen Abscheidungen bei weitem schlechtere Effekte liefern; daher stets der Vorzug der Stromesrichtung, wo die Peripherie Kathode ist.



Da das *Pt* (bei diesem Versuche) nicht angegriffen wird, so ändert sich hier weder die Spannung noch der Widerstand des Trögchens.

Da das gebildete *AgJ* sich nicht so schnell lösen kann (es handelt sich hier allerdings nur um minimale Mengen), müssten bei diesem Versuche beträchtlichere Widerstandsänderungen zu erwarten sein. Da aber hier die Reproduktionswirkung wesentlich herabgedrückt war, so scheinen die blossen Widerstandsänderungen nicht die Hauptrolle bei der Reproduktion zu spielen.

Allgemeinere zusammenfassende Bemerkungen.

Aus den dargelegten Versuchen ergiebt sich, dass eine Erklärung der Erscheinungen durch reine Polarisationswirkungen unhaltbar ist, und dass die Effekte auch mit der Annahme von Aenderungen des Uebergangswiderstandes nicht gut in allen Fällen vereinbar sind. Auf eine dritte Möglichkeit, auf die Herr Prof. Nernst mich gütigst aufmerksam machte, will ich noch kurz hinweisen; es ist dies die von Edison und anderen[1]) beobachtete Aenderung der Reibung an polarisierten Elektroden. Es wäre denkbar, dass auch in unserem Falle die durch Polarisation veränderte Reibung zwischen *Cu*-Peripherie und Elektrolyt Anlass zu einer dementsprechenden Variation des Querschnittes des Berührungströpfchens (zwischen Keil und Peripherie) geben könnte, wodurch ebenfalls die Reproduktion erklärlich erschiene. Diese Auffassung kann jedoch bloss als Vermutung hingestellt werden, da die Aenderung der Reibung bisher bloss an mit Gasen polarisierten Elektroden beobachtet worden ist, während viele der oben angeführten Versuche gar keine Gasabscheidung aufweisen. Es erscheint daher nach alledem die bereits in vorstehender Notiz besprochene Möglichkeit, nämlich die Aenderung der Polarisations-Kapazität, als wahrscheinlichste Erklärung. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, dass mehrere Effekte bei den jeweiligen Versuchen sich superponieren.

Zum Schlusse sei noch auf die bequemsten Verfahren zur Austilgung der auf die Peripherie galvanisch aufgetragenen Schallwellen hingewiesen. Mit gutem Erfolg verwendet man hierbei einen mit Säure getränkten Bausch, der an die Peripherie angedrückt wird. Als besser erwies es sich, diesen Bausch mit einem Pol durch eine nebengesetzte Elektrode zu verbinden; hierdurch erhält man eine breite elektrolytische Abscheidung, die, einem groben Pinsel vergleichbar, die feinen Variationen zudeckt. Am sichersten und schnellsten jedoch gelingt die Austilgung durch Anwendung von sehr feinem Schmirgelpapier.

1) Vergl. Arons, Wied. Ann. **41**, 473 (1890).

(Eingegangen: 15. März.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ein Geheimnis amerikanischer Erfolge besteht nach Ansicht A. Browns, die in einer besonderen Zuschrift des „Cassiers Magazin" niedergelegt ist, darin, dass die amerikanischen Werke sich gewöhnlich mit der Herstellung eines Artikels begnügen, wodurch dieselbe ausserordentlich viel billiger wird, als für die meisten europäischen Werke, die ihre Kräfte durch eine zu mannigfaltige Fabrikation verzetteln. So sah der Berichterstatter im Elsass ein Werk, welches Wasserhaltungsmaschinen, Gebläsevorrichtungen, Lokomotiven und andere schwere Maschinen gleichzeitig mit Spinnmaschinen und leichten Eisenartikeln herstellt, in England ein Werk, das alle möglichen landwirtschaftlichen Maschinen baut, während in Amerika für jede derselben eine eigene Fabrik existiert. Es liegt etwas Wahres in dieser Ansicht, da durch Spezialisierung grössere Vollkommenheit, billigere Materialbeschaffung u. s. w. ermöglicht wird. H. D.

NEUE BÜCHER.

Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker 1901. 5. Jahrgang. Herausgegeben von Dr. A. Neuburger. Berlin. Verlag von M. Krayn. Preis 5 Mk.

Verf. hat sich jedenfalls einer verdienstvollen Arbeit unterzogen, als er die Anfertigung eines Elektrochemiker-Kalenders unternahm, der ausser den für den Elektrochemiker wichtigen Daten auch die für Chemiker und



Elektrotechniker enthält. In einem solchen Kalender, wenn er gut redigiert ist, steckt eine ausserordentlich grosse Arbeit, und ein solches Buch kann sich erst im Laufe der Jahrgänge asymptotisch der Vollendung nähern. Es ist aber ein begreiflicher Wunsch, dass diese Annäherung möglichst schnell vor sich geht, doch scheint das hier leider nicht der Fall zu sein. Ref. kann sich den günstigen Besprechungen — solche sind in allen deutschen Zeitschriften erschienen, in denen Ref. Recensionen gesehen hat, — nicht anschliessen und kann den betr. Recensenten den Vorwurf der Unachtsamkeit nicht ersparen. Betrachtet man in grossen Umrissen das in den Kalender Aufgenommene, so muss man (mit einigen Ausnahmen) mit der Auswahl einverstanden sein. Sieht man aber die wiedergegebenen Tabellen genauer an, so fällt doch manches auf, was durchaus unnötig war, und wieder anderes ein, was sehr erwünscht gewesen wäre. Auch sonst ist manches vorhanden, das nicht ganz sachgemäss dargestellt sein dürfte. Es ist natürlich nicht Aufgabe des Referenten, auch nicht so leicht ausführbar, alle Mängel hervorzuheben, und er möchte auf das sich beschränken, was ihm bei flüchtigem Durchblättern aufgefallen ist.

S. 83. „Werden zwei in angesäuertes Wasser tauchende, verschiedenartige, elektrische Leiter ausserhalb der Flüssigkeit durch einen Draht verbunden, so geht der Strom vom vorstehenden Leiter zum nachfolgenden:" Und nun kommt die Spannungsreihe von Ritter, die mit einigen Auslassungen lautet: Zink, Blei, Eisen, Kobalt, Kupfer, Antimon, Platin, Gold, Quecksilber, Silber, Kohle, Bleiglanz, Arsenkies, Palladium, Graphit, Braunstein. — S. 84. „Die Elektrizität pflanzt sich nur auf der Oberfläche der Leiter fort," und unter den Leitern werden Metalle, Lösungen, Meer- und anderes Wasser, tierische Organe u. s. w. aufgezählt. — S. 85. Joulesches Gesetz: „$C = c \cdot J^2 \cdot w \cdot t$; c = Wärmeeinheit = 0,24014." Will man diese Zahl genau bringen, so kann man höchstens 0,2394 angeben. — S. 87. 106,3 cm Quecksilber von 1 qmm Querschnitt hat bei 0° 1 Ohm, nicht 106 cm. — S. 92. Aequivalentgewicht des Kupfers ist nicht 0,3284 mg pro Ampèrestunde, sondern 0,3294 (nicht etwa ein Druckfehler). — S. 102. Eine 4 Seiten lange Tabelle für ein Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske wäre wohl nicht so wichtig gewesen.

S. 108ff. Eine Reihe von Tabellen über den Widerstand von Metallen hätte fehlen dürfen, z. B. des verseilten *Al*-Drahtes der A.-E.-G., oder die Angabe des Widerstandes einer x-beliebigen Kohle, deren Herkunft und Natur nicht beschrieben ist und das Verhältnis der Widerstände einiger Metalle zu dem dieser Kohle. — S. 143 enthält eine Tabelle von Temperatur und Widerstand irgend eines Kondensators, den Fleming und Dewar zu dielektrischen Messungen benutzt haben, mit der Ueberschrift: „Dielektrizitätskonstanten von Eis und Alkohol bei sehr tiefen Temperaturen". Daten, aus denen man sich wenigstens die Dielektrizitätskonstanten berechnen könnte, sind nicht gegeben. — S. 244. Erkennung des Schwefels: Verbrennt mit gelber Flamme. Ref. hält die Farbe für blau. — S. 281f. Die elektrochemischen Aequivalente sind zum grossen Teil falsch, z. B. für Sauerstoff 0,08308 statt 0,08288, was nicht zu verwundern ist, da es mit dem Atomgewicht 15,96 statt 15,88 (für $H = 1$) berechnet ist. — S. 285. Warum hat Kohlrausch eine neue Tabelle für Ueberführungsmessungen zusammengestellt, wenn die alte noch immer abgedruckt wird? — S. 290. Die vom Verf. angegebenen Werte für Wanderungsgeschwindigkeiten sind längst durch neue Messungen verbessert. — S. 318ff enthalten eine grössere Anzahl Messungen der Polarisation, die für bestimmte Untersuchungen gemessen sind, aber ohne genauere Angaben völlig wertlos sind. — S. 328. Es fehlen sämtliche Untersuchungen über Zersetzungsspannungen der letzten Jahre. — S. 329. Was nützen die Widerstände der galvanischen Elemente ohne Angabe der Dimensionen, Temperaturen u. s. w.? — S. 353. Ob die thermoelektromotorische Kraft des Clarks oft gebraucht wird, erscheint zweifelhaft. — S. 381. Was hat die Zersetzung der Ueberschwefelsäure beim Stehen mit dem Akkumulator zu thun? — S. 446. Die Tabellen von Lewin über die Bildung von Jodaten bei der Jodid-Elektrolyse in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration u. s. w. dürfte kaum die geeignete Tabelle für die elektroanalytische Bestimmung des Jods nach Vortmann sein. — S. 452. Die thermochemischen Daten aus dem Naumannschen Handbuch der Thermochemie eignen sich nicht für Berechnungen der E. M. K. Z. B. ist kaum einzusehen, welchen Nutzen folgende Zahlen für die E. M. K. haben sollen, die einer längeren Tabelle der Art entnommen sind:

Reaktion in Atomgewicht in Gramm	Wärmetönung in Gramm-Kal.	E. M. K in Volt
Ka_2, O, aq.	164560	3,56
N, H_3	11890	0,178
NO, O_2, H	63685	1,36
Ka_2, O, SO_3, aq.	195850	4,24

Beilage S. 40. Woher Verf. erfahren hat, dass das spezifische Gewicht des Argons 20,6 ist, d. h. fast so gross wie das des Platins, ist ebensowenig mitgeteilt, wie wann der Siedepunkt des Argons zu 186,9° gefunden ist (S. 63). — S. 64 wird eine neue Kalorie eingeführt, nämlich diejenige, die nötig ist, um 1 kg Wasser um 1° C. zu erwärmen, ohne dass dabei bemerkt wird, dass die Tabellen auf andere Einheiten bezogen sind. Auch die spezifische Wärme wird auf 1 kg bezogen. Es giebt noch mehr Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz als Kohle, Bor und Silicium. — Doch genug hiervon. Man könnte die Blütenlese leicht vergrössern.

Die technische Ausführung des Buches lässt sehr zu wünschen übrig. Wenn S. 325 die Lösungstension des Zinks zu „9,9·1018", des Kobalts zu „1,9·100" und des Palladiums zu „1,5·10—36 Atmosphären" u. s. w. angegeben wird, so sind das Druckfehler, die an einer



ganzen Tabelle nicht hätten übersehen werden dürfen. Man braucht ferner nur die Figuren auf S. 399, 401 bis 411 anzusehen und sie mit den wirklich guten Reklamebildern am Schluss des Hauptheftes zu vergleichen, und man wird sich wundern, dass der Verf. sich das hat gefallen lassen. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Tagesordnung.

Mittwoch, den 17. April.

Abends 7½ Uhr: Begrüssung und Bewirtung der Teilnehmer durch die Stadt Freiburg i. B. im Städt. Kaufhaussaale (Münsterplatz 24).

Donnerstag, den 18. April.

Vormittags 9 Uhr: Sitzung im grossen Hörsaale der medizin. Abteilung des chem. Univ.-Laboratoriums (Eingang Katharinenstrasse 20). 1. Ansprache des ersten Herrn Vorsitzenden. 2. Geschäftsbericht und Anträge des Vorstandes (Aenderung der Satzungen zwecks Erwerbung der Rechte einer juristischen Person; Erweiterung des Zwecks der Gesellschaft; kleinere Anträge). Wahl zweier Rechnungsprüfer. 3. Geh. Rat Dr. W. Ostwald-Leipzig: Gedenkrede auf Robert Bunsen. 4. Prof. Dr. R. Abegg-Breslau: Eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten; nach Versuchen von Bd. Steele. 5. Prof. Dr. R. Lorenz-Zürich: Neues über die Elektrolyse geschmolzener Salze. 6. Dr. Koelichen-Clausthal: Ueber periodische Stromschwankungen bei Elektrolysen. 7. Dr. von Steinwehr-Clausthal: Ueber gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus gemischten Lösungen. 8. F. Winteler-Darmstadt: Ueber Perchlorate.

Mittags 1 Uhr: Einfaches Mittagessen im „Kopf" (Engelstrasse 5).

Nachmittags 3 Uhr: Sitzung im chem. Univ.-Laboratorium. 1. Prof. Dr. K. Elbs-Giessen: Ueber die elektrochemische Reduktion von Ketonen. 2. Ernst Riesenfeld-Göttingen: Ueber die elektrolytischen Phänomene an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. 3. Dr. Crotogino-Clausthal: Ueber Alkylammoniumamalgame. 4. Privatdozent Dr. Ernst Cohen-Amsterdam: Ueber Bestimmung der theoretischen Lösungswärme auf elektrochemischem Wege. 5. Prof. Dr. Max Le Blanc-Karlsruhe: Ueber Diaphragmen. Hierauf, je nach der verfügbaren Zeit, kleine Ausflüge in die nähere Umgebung oder Besichtigungen.

Abends 7½ Uhr: Festessen im „Zähringer Hof" (unweit des Bahnhofes).

Freitag, den 19. April.

Vormittags 9 Uhr: Sitzung im chem. Univ.-Laboratorium. 1. Beschlussfassung über die Anträge des Vorstandes. Wahlen zum Vorstande. Bericht der Rechnungsprüfer und Entlastung des Vorstandes. 2. Robert von Lieben-Göttingen: Demonstration eines elektrochemischen Phonographen (nach Versuchen von W. Nernst und R. v. Lieben). 3. Privatdozent Dr. W. Löb-Bonn: Ueber elektrothermische Reaktionen. 4. Privatdozent Dr. Emil Bose-Breslau: Ueber die freie Bildungsenergie des Wassers und über eine neue lichtempfindliche Elektrode. 5. Privatdozent Dr. V. Rothmund-Göttingen: Die Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung (nach Versuchen von Wilsmore). 6. Privatdozent Dr. Alfred Coehn-Göttingen: Ueber das elektrochemische Verhalten des Acetylens. 7. Dr. von Steinwehr-Clausthal: Ueber die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten.

Mittags 1 Uhr: Einfaches Mittagsessen im Schwarzwaldsaale des „Pfauen" (Friedrichsstrasse 61).

Nachmittags: Ausflüge nach späterer Mitteilung.

Abends 8 Uhr: Geselliges Zusammensein im „Kopf" (Engelstrasse 5).

Sonnabend, den 20. April.

Vormittags 9 Uhr 13 Minuten: Abfahrt nach Heidelberg, Ankunft 12½ Uhr.

Mittags 1 Uhr: Gemeinschaftliches Mittagessen im „Darmstädter Hof".

Nachmittags 3 Uhr: Feier am Grabe Bunsens.

Nachmittags 4 Uhr: Kleine Ausflüge.

Abends 7½ Uhr: Geselliges Beisammensein.

Ueber den Ausflug nach Heidelberg werden weitere Mitteilungen auf der Hauptversammlung gemacht werden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 18. April einschliesslich) zu erheben.

Nr. 740. Gräfenberg, Leopold, cand. phys. et chem., Göttingen, Weender Strasse 39; durch W. Nernst.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 800. Geipert, Dr. Rudolf, Karlsruhe, Kaiserstrasse 123.

Adressenänderungen.

Nr. 765. Leuthaeuser, jetzt: Heidelberg.
„ 797. Just, jetzt: Leipzig, Zeitzer Strasse 9.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 41. 11. April 1901. VII. Jahrgang.

STUDIEN ÜBER DIE REDUZIERENDE KRAFT DES CALCIUMCARBIDES.

Von *Fr. v. Kügelgen.*



as Calciumcarbid ist ein Kind der modernen Industrie. Kaum sechs Jahre sind es her, seitdem man angefangen hat, dasselbe im Grossen darzustellen, und schon beträgt der Wert der heutigen Carbidproduktion gegen 50 Millionen Mark, und es bestehen gegenwärtig 52 Carbidwerke[1]).

Es ist selbstverständlich, dass in erster Linie für die Carbidwerke die billigen Wasserkräfte benutzt werden. In den letzten Jahren sind jedoch solche enorme Fortschritte auf dem Gebiet der Verwertung der Hochofengase gemacht worden, dass man immer mehr danach streben wird, diese Kraftquelle praktisch auszunutzen. Bei der Frage, in welcher Weise man diese Kraft am besten umsetzt, ist man auch auf den naheliegenden Gedanken gekommen, die Hochofengase bei der Carbidfabrikation zu verwenden und das Calciumcarbid so als Kraftakkumulator zu benutzen. Dieser Gedanke ist auch schon in grösserem Maassstabe in die Praxis übersetzt worden, und es ist anzunehmen, dass dadurch die Carbidproduktion besonders in Deutschland bedeutend gesteigert werden wird.

Es fragt sich nun, wenn die Bedingungen für die Entwicklung der Carbidindustrie so günstige sind und eine beträchtliche Steigerung der Produktion in den nächsten Jahren zu erwarten ist, ob auch der Konsum gleichmässig steigen wird. Das Calciumcarbid findet bis jetzt hauptsächlich als Ausgangsprodukt für die Acetylendarstellung Verwendung, das Acetylen wieder in erster Linie zu Beleuchtungszwecken. Das Acetylenlicht ist ja ein wunderbar helles, schönes Licht und hat an mancher Stelle andern Beleuchtungsarten gegenüber unleugbare Vorteile, doch ist es nicht anzunehmen, dass es dieselben verdrängen wird, wenn es auch erfolgreich die Konkurrenz aufnehmen kann. So ist es zu befürchten, dass mit Steigerung der Carbidproduktion durch Anlage neuer Werke in Verbindung mit den Eisenhütten eine Ueberproduktion eintreten könnte, und man wird sich danach umsehen, andere Verwendungen für das Carbid ausfindig zu machen.

Dass dieser so sehr reaktionsfähige Körper auch zu anderen Zwecken als zur Lieferung von Acetylen Anwendung finden kann, liegt auf der Hand. Verschiedentlich ist in den letzten Jahren in der Litteratur auf die Verwendbarkeit des Calciumcarbides als Reduktionsmittel aufmerksam gemacht worden, und es erscheint durchaus nicht ausgeschlossen, dass dasselbe als solches mannigfache Verwendung finden wird.

Schon Moissan[1]) giebt bei Feststellung der Eigenschaften des Calciumcarbides an, dass dasselbe auf Bleisuperoxyd unter Feuererscheinung einwirke, und zwar schon unter Rotglut.

1897 hat Warren[2]) eine kurze Mitteilung über Reduktionsversuche mit Calciumcarbid gemacht. Er giebt an, dass er die Oxyde des Zinns, Kupfers, Bleies, Molybdäns, Wolframs, Mangans, Nickels, Kobalts, Chroms und Eisens durch Erhitzen mit Carbid reduziert hätte. In welchen Mengen er das Carbid angewandt, giebt er nicht an, sondern sagt nur, er hätte einen Ueberschuss von demselben genommen und hierbei Legierungen der betreffenden Metalle mit Calcium erhalten. Die Legierungen seien sämtlich spröde gewesen. Die Reduktion von Zinnoxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd ergab Legierungen von keinem praktischen Wert. Die Kupferlegierungen, die er so erhalten, mit weniger als 1 % Calcium, wären rotbrüchig gewesen, und bei einem leichten Schlage wären sie zersprungen.

1898 veröffentlichte Moissan[3]) eine Arbeit über die Reduktionskraft des Calciumscarbides. Der berühmte Gelehrte hatte im elektrischen Ofen durch Einwirkung des geschmolzenen Carbides auf die Oxyde die Carbide von Aluminium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Titan und Silicium

1) Stahl und Eisen, 1900 S. 248.

1) Henri Moissan (übersetzt von Dr. Zettel), Elektrischer Ofen, S. 277.

2) Chem. News 1897. Bd. 75, S. 2.

3) Soc. Chim. de Paris 1898, 19, S. 870.

erhalten, ferner hatte er die Oxyde solcher Metalle, die keine Carbide bilden, wie Blei, Zinn, Wismut, mit Carbid im Gasofen erhitzt und im Gegensatz zu Warren reine Metalle erhalten. Das reduzierte Blei enthielt nur Spuren von Calcium, während im Wismut- und Zinnregulus kein Calcium nachgewiesen werden konnte.

Angeregt durch die Versuche von Warren hat ferner Tarugi[1]) Reduktionsversuche unternommen. Er giebt an, dass sich die Metalloxyde und Metallsalze des Kupfers, Bleies, Goldes, Silbers, Platins, Zinns, Wismuts, Antimons, Cadmiums, Zinks, Nickels und Kobalts durch Calciumcarbid reduzieren lassen unter Bildung der Legierung des entsprechenden Metalles mit dem Calcium des Carbides. Auch die Reduktion von Quecksilber- und Arsenverbindungen in einem Glasrohr durch Erwärmen mit gepulvertem Carbid gelang leicht, und legte sich das reduzierte Metall in Form eines Beschlages an der Wand des Rohres an.

Speziell von Kupfer giebt Tarugi an, dass er das Oxyd, Phosphat, Chlorid, Sulfat, Karbonat und Borat reduziert hätte. Genauer hat er die Reduktion des Kupferoxydes untersucht und hierbei gefunden, dass zur vollständigen Reduktion von 1 g Oxyd 5 g Carbid nötig seien. Die Reduktion wurde vollzogen bei heller Rotglut, und es resultierten Legierungen des Kupfers und Calciums mit 1,27 bis 1,5 % Calcium.

In demselben Jahre hat Fröhlich[2]) auf der Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins im Oktober in Nürnberg einen Vortrag über die Anwendung des Calciumcarbides zu Reduktionszwecken gehalten und die reduzierten Metalle und Legierungen vorgezeigt. So weit aus dem Referat ersichtlich, waren dieselben aus „Metallverbindungen“ hergestellt worden, aus was für welchen wird leider nicht angegeben. Fröhlich bespricht die ökonomischen Aussichten der Reduktion durch Carbid und äussert sich dahin, dass dieselben durchaus günstige seien, da bei der Reduktion zur Herstellung einer Tonne Kupfer $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Tonne Carbid nötig seien.

Gelmuyden[3]) hat schliesslich im elektrischen Ofen durch Einwirkenlassen von Carbid auf Borsäureanhydrid Borcarbid dargestellt, dann ist ihm auch ebenfalls im elektrischen Ofen die Reduktion verschiedener Sulfide gelungen.

Man ersieht aus diesen Angaben, dass der ganze Chemismus der Reaktion noch sehr wenig klar gelegt ist, denn die Angaben der einzelnen Forscher widersprechen sich zum Teil sehr. Während Warren und Tarugi Calciumlegierungen erhalten hatten, so ergaben die Versuche von Moissan reine Metalle. Fröhlich giebt an, dass zur Gewinnung einer Tonne Kupfer $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Tonne Carbid nötig wäre, wohingegen Tarugi erst eine vollständige Reduktion des Kupferoxydes erzielen konnte, wenn er die fünffache Menge Carbid anwandte. Man sieht — ein gewaltiger Unterschied.

Da es nun nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sondern auch ganz besonders in Bezug auf die Anwendbarkeit des Calciumcarbides in der Technik von praktischem Wert ist, über das Wesen der Reaktion bei der Reduktion durch Calciumcarbid orientiert zu sein, so habe ich im verflossenen Jahre mich näher mit solchen Reduktionsversuchen beschäftigt. Von praktischem Wert erscheint in erster Linie die Reduktion der Oxyde und Chloride, und habe ich mich daher darauf beschränkt, die Einwirkung des Carbides auf diese Metallverbindungen zu erforschen.

Während ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, sind noch zwei Veröffentlichungen erschienen. Die Firma Siemens & Halske[1]) stellte auf der Pariser Weltausstellung eine Sammlung von Legierungen aus, welche aus dem Chlorid und dem Oxyd der betreffenden Metalle hergestellt worden waren. Neu ist bei dieser Veröffentlichung nur die gleichzeitige Reduktion von Chlorid und Oxyd.

Ferner erschien im November 1900 ein kurzer Artikel von Neumann[2]), welcher im wesentlichen bestätigt, was schon früher bekannt war, aber auch keine genaueren Daten über das Wesen der Reaktion giebt. Quantitative Versuche giebt Neumann nicht an, jedoch stellt er für den chemischen Vorgang sowohl bei der Reduktion der Oxyde, als auch der Oxyde und

1) Gazz. chim. ital. 1899, **29**, 1 Volt. S. 509. Chem.-Ztg., Repert. 1899, **23**, S. 292.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1179.

3) C. r. 1900, S. 1026.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 1900, S. 232.

2) Chem.-Ztg. 1900, Nr. 93, S. 1013.



Chloride zusammen, Gleichungen auf, die ihn zu dem Schluss führen, dass zur Reduktion von einer Tonne Kupfer mindestens 342 kg Carbid nötig seien. In einer kurzen Replik [1]) habe ich meine bezüglich seiner Reaktionsgleichungen differierende Ansicht geäussert. Bei Schilderung der Versuche wird näher darauf eingegangen werden.

In erster Linie habe ich mich mit der Reduktion des Chlorides und Oxydes von Blei und Kupfer befasst und zunächst bei diesen Metallen das Wesen und den chemischen Vorgang der Reduktion näher studiert. Mit der gewonnenen Erkenntnis habe ich dann Reduktionsversuche mit Oxyden und Chloriden verschiedener anderer Metalle vorgenommen, um an der Hand dieser Experimente die Stärke der reduzierenden Kraft des Calciumcarbides kennen zu lernen. So weit es ging, habe ich diese Reduktionsversuche quantitativ ausgeführt. Zum Teil war es allerdings nur qualitativ möglich. Besonders berücksichtigt wurden die Schwer- oder Erzmetalle.

Die Versuche wurden im Probierlaboratorium der Königlich Technischen Hochschule zu Aachen vorgenommen. Als Heizapparat diente ein kleiner runder Windofen, welcher mit Koks geheizt wurde und Temperaturen bis zu 1400° ermöglichte. Die Versuche wurden zuerst in den Battersea-Thontiegeln ausgeführt, welche sich aber bald als sehr wenig zweckmässig erwiesen, da das stark saure Material dieser Tiegel bei der Reduktion der Oxyde mit dem hierbei gebildeten Kalk eine Schlacke bildete, welche noch unreduziertes Oxyd auflöste. Zum Teil muss auch direkt das Oxyd sich mit der Kieselsäure der Tiegelwandung vereinigt haben. Aus dieser Schlacke konnte natürlich das Metall viel schwerer reduziert werden. Die Resultate waren dementsprechend niedrig und differierten sehr.

Es lag nun nahe, sich Tiegel mit Kalk- oder Magnesiafutter herzustellen. Dieselben erwiesen sich aber als zu porös, aus demselben Grunde konnten auch Magnesittiegel nicht verwandt werden. Die Anwendung von Graphittiegeln war natürlich von vornherein ausgeschlossen.

Nach vielen Versuchen erwiesen sich von den im Probierlaboratorium üblichen Tiegeln als für die Versuche am geeignetsten die kleinen, von der Thonwarenfabrik der Muldenerhütte bei Freiberg aus gepresstem Thon angefertigten und unter dem Namen „Zinnprobentiegel" in den Handel gebrachten Thontiegel. Dieselben waren nicht zu sauer und schienen auch bei den Reduktionsversuchen nur wenig angegriffen zu werden.

Um die Vereinigung des reduzierten Metalles zu erleichtern und auch die Oxydation desselben nach Möglichkeit einzuschränken, wurde zur Aufnahme der sich bei der Reduktion bildenden Calciumverbindung Chlorcalcium als Flussmittel hinzugegeben.

Das Calciumcarbid, welches zu den Versuchen benutzt wurde, war technisches Produkt. Ein chemisch reines Carbid habe ich mir nicht beschaffen können. Um ein möglichst reines Material zu erhalten, wurden aus dem Carbide die krystallisierten Brocken ausgesucht. Die Analyse [1]) ergab folgendes Resultat:

Ca =	60,48 %	
C =	33,56 „	(berechnet nach der Acetylenausbeute)
Al =	0,34 „	
Fe =	0,16 „	
S =	0,19 „	
Si =	0,01 „	
Rückstand (in Salzsäure unlöslich) =	2,56 „	
Phosphor =	Spur	
	97,30 %	

1) Chem.-Ztg. 1900, Nr. 97, S. 1060.

1) Das Carbid wurde durch konzentrierte Salzsäure zersetzt und die Gase durch ein Lunge'sches Zehnkugelrohr, welches mit Natriumhypochloritlösung gefüllt war, durchgeleitet. Die Zersetzung durch Salzsäure ist viel ruhiger als die durch Wasser, und es lässt sich die Absorption besser leiten. In der Natriumhypochloritlösung werden der Schwefelwasserstoff und der Phosphorwasserstoff zu Schwefelsäure, resp. Phosphorsäure oxydiert. Im vorliegenden Fall war nur spurenhaft Phosphorsäure nachzuweisen, die Schwefelsäure wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbarium gefällt und als $BaSO_4$ bestimmt. Die salzsaure Lösung und der Rückstand wurden weiter behandelt. Der letztere wurde abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen. Im Filtrat wurde die in Lösung gegangene Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden und dann im Filtrat der als Sulfat in Lösung gegangene Schwefel, Eisen, Aluminium und Calcium bestimmt. Phosphorsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Acetylenausbeute wurde wiederholt bestimmt. Im Mittel lieferte 1 kg Carbid 305,5 Liter Acetylen bei 760 mm Atmosphärendruck und 0°. Unter Annahme des spezifischen Gewichts des Acetylens = 0,9056 (Ann. de chim. et de phys. (7) **15**, S. 1, 1898) und des Litergewichts der Luft bei 760 Atmosphärendruck und 0° (nach Regnault, siehe Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie I, S. 439) = 1,2932 berechnet sich das Litergewicht des Acetylens zu 1,1711; folglich entwickelt theoretisch 1 kg Carbid bei 760 mm Atmosphärendruck und 0° 346,9 Liter Acetylen. Hiernach enthielt das vorliegende Carbid 88,07% faktisch wirksames Calciumcarbid.

Die Analyse ergab mehr Calcium, als nach der Acetylenausbeute zu erwarten war. Dieses überschüssige Calcium ist als Hydroxyd zu berechnen, da man letzteres schon mit dem Auge an den einzelnen Krystallbrocken erkennen konnte, teilweise mag das Calcium auch als Oxyd im Carbid gelöst sein. Bei Berechnung der ganzen überschüssigen Calciummenge als $Ca(OH)_2$ erhält man bei der Analyse einen Prozentsatz von mehr als 100%, bei Berechnung als Oxyd einen unter 100%.

Nachdem so die vorbereitenden Erörterungen erledigt sind, treten wir zur Schilderung der speziellen Versuche.

Blei.

a) Reduktionsversuche mit Bleioxyd.

Es wurden zunächst die bei der Reduktion entstehenden Gase untersucht. Wenn nur die zur Reduktion erforderliche Menge Carbid genommen wurde, so konnte nur Kohlensäure nachgewiesen werden, erst bei einem grossen Ueberschuss an Carbid enthielten die Gase neben Kohlensäure auch geringe Mengen Kohlenoxyd. Ausser dem gasförmigen Reaktionsprodukt bildet sich bei der Reduktion Calciumoxyd. Der chemische Vorgang musste demnach durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

(1) $5\,PbO + CaC_2 = 5\,Pb + CaO + 2\,CO_2$.

Die Reaktion tritt ein bei Beginn des Glühens unter lebhaftem Aufleuchten und setzt sich schnell, aber nicht explosionsartig durch die ganze Masse fort. Die Reduktion ist aber bei der Temperatur, bei welcher die Reaktion beginnt, unvollständig. Erst wenn die Temperatur des Ofens zur dunklen Rotglut gesteigert wird, ist sie vollständiger, und die erhaltenen Resultate stimmen dann einigermassen mit der soeben aufgestellten Formel überein. Ich erkläre mir dieses in der Weise, dass die beiden reduzierenden Faktore des Carbides verschiedene Reaktionsbedingungen haben. Das Calcium wirkt viel energischer und stürmischer als der Kohlenstoff und wird daher bei der Zersetzung des Carbides durch das Oxyd zuerst in Aktion treten. Es wäre demnach der chemische Vorgang durch folgende Gleichungen:

(2a) $PbO + CaC_2 = Pb + CaO + 2\,C$

(2b) $4\,PbO + 2\,C = 4\,Pb + 2\,CO_2$

auszudrücken, welche sich nacheinander abspielen. Nun ist die Wärme, welche bei der Reduktion des Bleioxydes durch Calcium, d. h. bei der Bildung des Calciumoxydes frei wird, eine bedeutende, und es wird die Temperatur des Reaktionsgemenges dadurch so gesteigert, dass auch der Kohlenstoff zum grössten Teil fast gleichzeitig mit dem Calcium auf Kosten des Sauerstoffs des Oxydes verbrennt. Je stärker nun bei der Reduktion die Temperatur des Ofens ist, um so mehr muss die Reduktionswirkung des Kohlenstoffs beschleunigt werden. Es fallen dann die beiden Gleichungen 2a und 2b zusammen, und Gleichung 1 behält ihre Geltung. Der nach 2a ausgeschiedene Kohlenstoff wird natürlich auch, falls er nicht gleichzeitig mit dem Calcium reagiert, reduzierend wirken, wenn man die Erwärmung fortsetzt, teilweise wird er aber auch, da im Tiegel noch Luft eingeschlossen ist, auf Kosten des Sauerstoffs der letzteren verbrennen. Dadurch erklären sich auch die verschiedenen Resultate, die anfangs bei den Reduktionsversuchen erhalten wurden, als dieselben vorgenommen wurden, ohne den Tiegelinhalt mit einer Schicht Chlorcalcium zu überschütten, und man versteht, dass bei niedriger Temperatur, wo der Vorgang mehr im Sinne von 2a und 2b verläuft, d. h. der ganze Reduktionsprozess sich langsamer abspielt und mehr Kohlenstoff ausgeschieden wird, die Resultate niedriger ausfielen.

Eisen und Aluminium wurden nach der Acetatmethode abgeschieden und als Oxyde beide gewogen. Das Eisen wurde maassanalytisch bestimmt und durch Subtraktion das Aluminium berechnet. Calcium wurde als Oxalat gefällt und als Calciumoxyd bestimmt.



Wenn nun dem Kohlenstoff nur eine gewissermassen sekundäre Wirkung zuzuschreiben ist, so musste eine Kohlenstoffausscheidung zu konstatieren sein, wenn die Reaktion nicht ganz abgewartet wurde, und zwar musste sie um so stärker sein, je mehr Carbid genommen wurde, da dann die Reduktion mehr auf Kosten des Calciums von statten geht.

10 g Bleioxyd wurden mit 0,65 g gepulvertem Carbid entsprechend der Formel 1 gemengt und im Windofen bei dunkler Rotglut erhitzt. Der Tiegel wurde sofort, nachdem die erste Heftigkeit der Reaktion vorüber war, aus dem Ofen entfernt, der Inhalt nach dem Erkalten zuerst mit Wasser übergossen, wobei keine Acetylenentwicklung mehr bemerkt wurde, und dann mit Salpetersäure digeriert, um das Blei, den Kalk und noch unreduziertes Bleioxyd in Lösung zu bringen. Es hinterblieb Kohle, wohl nur eine geringe Menge, aber doch deutlich zu erkennen.

Als in derselben Weise der Versuch wiederholt wurde mit derselben Menge Bleioxyd, aber 2 g und 2,5 g Carbid, so war die Kohlenstoffausscheidung bedeutend stärker, und zwar wuchs die Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffs proportional der angewandten Carbidmenge. Dieser ausgeschiedene Kohlenstoff war amorph, nicht krystallinisch.

Diese Versuche bestätigen also die Annahme, dass bei der Reduktion durch Calciumcarbid der Hauptreduktionsfaktor das Calcium ist, während der Kohlenstoff erst in zweiter Linie in Frage kommt. Beim ersten Versuch, wo auf 10 g Bleioxyd 0,65 g Carbid genommen wurden, war der Prozess fast ganz im Sinne von Gleichung 1 verlaufen, da die Kohlenstoffausscheidung nur sehr schwach war. Je mehr Carbid genommen wird, um so mehr dominiert Gleichung 2a, d. h. um so mehr Calciumoxyd wird gebildet, während Gleichung 2b, die Reduktion durch den Kohlenstoff, nur in geringem Maasse zur Geltung kommt, da das Bleioxyd nicht mehr in genügender Menge vorhanden ist.

Die Wärmeentwicklung bei der Reduktion ist nicht so stark, dass die Reduktion, wenn sie einmal an einer Stelle eingeleitet ist, von selbst ohne Erwärmen sich weiter fortpflanzt. Es wurden Versuche mit verschiedenen Carbidmengen gemacht. Selbst, wenn so viel Carbid genommen wurde, dass aller Sauerstoff des Bleioxydes an Calcium gebunden werden konnte, war Erwärmen des Reaktionsgemisches zur Aufrechterhaltung und Fortpflanzung des Reduktionsprozesses erforderlich.

Ehe ich zur Schilderung der quantitativen Versuche übergehe, muss ich noch darauf aufmerksam machen. Dass das Calciumcarbid selbst beim Erhitzen durch die Luft, welche im Tiegel eingeschlossen ist, zersetzt wird. Es wurden darüber Versuche angestellt, indem 3 g Carbid 40 Minuten lang bei bedecktem Tiegel bei Rotglut erhitzt wurden. Als der Tiegelinhalt nach dem Erkalten mit Wasser übergossen wurde, war nur geringe Acetylenentwicklung zu bemerken. Als dann Salzsäure zugegeben wurde, entstand lebhaftes Aufbrausen, bei einem andern Versuch, wo die Temperatur höher gewesen war, trat diese Erscheinung nicht ein. Der in Salzsäure unlösliche Teil bestand aus Kohle in ziemlich bedeutender Menge. Es scheint also auch hier das Calcium vor dem Kohlenstoff zu verbrennen, welcher sich, da im Tiegel nicht genügend Luft vorhanden ist, unverbrannt ausscheidet. Das Calcium wird je nach der Temperatur zu Oxyd oder zu Carbonat verbrennen.

Im folgenden sind die quantitativen Reduktionsversuche geschildert, die ich mit verschiedenen Carbidmengen und bei verschiedener Temperatur ausgeführt habe. Um das Chlorcalcium wasserfrei zu erhalten, wurde es geschmolzen und dann auf das Gemenge von Bleioxyd und Carbid gegossen, worauf der kleine Tiegel in einen grösseren gestellt wurde, der inzwischen auf die betreffende Temperatur erhitzt worden war. Die Reduktion wurde zwar schon eingeleitet, als das Chlorcalcium in den Tiegel gegossen wurde, hörte aber sehr bald auf, so dass die eigentliche Reaktion sich erst im Ofen abspielte.

Das Bleioxyd enthielt 91,15% Blei.

Reduktionsversuche bei schwacher Rotglut, 800 bis 900°.

1. 10 g Bleioxyd (= 9,115 g *Pb*) und 0,65 g Carbid (entsprechend Formel 1, unter Berücksichtigung, dass das Carbid 88,07% Reincarbid enthielt).

Nachdem die Reaktion zuerst sehr heftig war, dauerte sie später ziemlich träge weiter fort (die Wirkung des ausgeschiedenen Kohlenstoffes), und erst nach 15 Minuten war keine Gas-



entwicklung mehr zu bemerken. Der erhaltene Regulus wog **7,614** g. 5,4995 g wurden in Salpetersäure gelöst, das Blei durch H_2S abgeschieden, und das Ca durch Ammoniumoxalat aus alkalischer Lösung gefällt. Es wurde nur eine geringe Trübung erhalten.

2. 10 g Bleioxyd und 1 g Carbid.

Die Reaktion war in 15 Minuten beendet. Der Regulus wog **8,639** g. Von demselben wurden 5,4434 g der Analyse unterworfen. Resultat: nur Spuren Calcium. Die Schlacke war hellgrau durch ausgeschiedenen Kohlenstoff.

3. 10 g Bleioxyd und 1,5 g Carbid.

Der Regulus wog **8,89** g. Durch ausgeschiedenen Kohlenstoff war die Schlacke dunkelgrau. 6,2111 g von demselben, wie oben analysiert, ergaben

0,0042 g CaO = 0,0030 g Ca = **0,048** % Ca.

4. 10 g Bleioxyd und 2,5 g Carbid.

Der Regulus wog **8,935** g. 4,8264 g von demselben ergaben

0,0037 g CaO = 0,0026 g = **0,055** % Ca.

Die Schlacke war beinahe schwarz. Nach 30 Minuten wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen.

5. 10 g Bleioxyd und 3,5 g Carbid.

Durch die starke Kohlenstoffausscheidung bei der Reaktion war die Schlacke so strengflüssig, dass das reduzierte Blei sich nur unvollkommen vereinigte. Der Regulus wog 6,5 g. Die Schlacke enthielt nur Spuren von Blei. 3,0848 g vom Regulus ergaben

0,0032 g CaO = 0,0023 g = **0,074** % Ca.

Es wurden noch verschiedene Versuche gemacht mit grösseren Carbidmengen, die Masse wurde aber durch die Kohlenstoffausscheidung so strengflüssig, dass das reduzierte Blei sich nicht mehr gut vereinigen konnte.

Reduktionsversuche bei heller Rotglut, 1000 bis 1100°.

1a. 10 g Bleioxyd und 0,65 g Carbid.

Die Schlacke war weiss und enthielt keinen Kohlenstoff mehr. Der Regulus wog **7,67** g. Von demselben ergaben

4,6925 g 0,0040 g CaO = 0,0029 g = **0,061** % Ca.

2a. 10 g Bleioxyd und 1 g Carbid.

Die Schlacke war grau, enthielt wenig Kohle. Der Regulus wog **8,915** g; 5,7791 g ergaben

0,0055 g CaO = 0,0039 g = **0,068** % Ca.

3a. 10 g Bleioxyd und 1,5 g Carbid.

Die Schlacke war grau, enthielt wenig Kohle und war fast bleifrei. Der Regulus wog **9,065** g. 3,3081 g von demselben ergab

0,0035 g CaO = 0,0025 g = **0,076** % Ca.

4. 10 g Bleioxyd und 5 g Carbid.

Die Schlacke war sehr strengflüssig durch die starke Kohlenstoffausscheidung, das Blei war nur zum Teil in einem Regulus vereinigt, welcher **4,6** g wog, das übrige reduzierte Blei war in kleinen Kügelchen verteilt in der Schlacke. 1,1804 g vom Regulus ergaben

0,0013 g CaO = 0,0009 g = **0,08** % Ca.

In dem oben schon erwähnten Artikel von Neumann wird angenommen, dass sich bei der Reduktion Kohlenoxyd bilde. Die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd bei den Temperaturen, mit denen wir es hier zu thun haben, erscheint schon an und für sich unwahrscheinlich. Ein Blick auf die Resultate bei 1. und 1a. zeigt, dass dieses nicht gut möglich, denn die Ausbeute wäre in beiden Fällen über 130%. Nach Gleichung I, d. h. unter Annahme der Kohlensäurebildung, wäre das Ausbringen bei 1. 83,5%, und bei 1a. 85,13%. Zieht man nun die schon besprochenen Umstände in Erwägung, welche bei der Reduktion mitspielen (Verbrennen des Carbides selbst, Oxydation des schon reduzierten Bleies, Verbrennen des bei der Reaktion ausgeschiedenen Kohlenstoffes), und bedenkt ferner, dass auch das Bleioxyd beim Wiegen Feuchtigkeit anziehen, anderseits das Carbid beim Zerreiben, Wiegen und Mischen durch die Luft sich zersetzen kann, so begreift man, dass die Resultate beträchtlich niedriger als 100% ausfallen müssen, und es scheinen mir daher die erhaltenen Ausbeuten für die Richtigkeit der Formel I genügend beweiskräftig zu sein. Es ist ferner auch nicht zu verwundern, dass die vollständige Reduktion bei Versuchen mit so geringen Quantitäten erst bei grösserem Carbidüberschuss gelang. Bei den trockenen Probiermethoden muss auch immer das Reduktionsmittel in grossem Ueberschuss angewendet werden, und arbeitet man meist mit einer reduzierenden Atmosphäre im Tiegel. Im grossen werden die Verhältnisse darin günstiger liegen.

Was nun die Verunreinigung des Bleies durch Calcium anbetrifft, so sieht man, dass



der Calciumgehalt so minimal ist, dass man eigentlich nicht von Calciumlegierungen sprechen kann. Das reduzierte Blei war weich und verhielt sich äusseren Einflüssen gegenüber wie reines Blei. Nun ist es ja allerdings möglich, dass durch die Anwendung des Chlorcalciums als Flussmittel das Calcium, welches sich bei der Reduktion mit dem Blei legiert hat, von der Schlacke wieder aufgelöst wird. Es wurden daher noch Versuche gemacht ohne Chlorcalcium. Die Temperatur war helle Rotglut.

1c. 10 g PbO + 0,65 g Carbid.

2,0693 g des reduzierten Metalles ergaben 0,0029 g CaO = 0,0021 g = 0,12 % Ca.

2c. 10 g PbO + 10 g Carbid.

Es war sehr schwer, einen Regulus zu erhalten, weil das reduzierte Metall so von dem gebildeten Calciumoxyd und ausgeschiedenen Kohlenstoff umhüllt war, dass es nur schwierig sich vereinigte. Dauer der Erhitzung eine halbe Stunde. 0,5930 g reduziertes Metall ergaben 0,0017 g CaO = 0,0012 g Ca = 0,205 % Ca.

Man sieht, dass der Calciumgehalt viel höher ist, als bei den Versuchen mit Chlorcalcium. Aber auch hier kann man nicht von Calciumlegierungen sprechen. Im Gegensatz zu Warren wurde gefunden, dass das Metall weich war und Wasser nicht zersetzte. Eine Darstellung von Calciumlegierungen erscheint schon deshalb schwer ausführbar, weil man dazu einen so grossen Ueberfluss an Carbid nötig hat, dass man die reduzierte Legierung immer fein verteilt und von Kalk und Kohle eingehüllt erhalten wird, und daher die Vereinigung zu einem Regulus sehr erschwert ist.

b) Reduktionsversuche mit Bleichlorid.

Bei der Reduktion des Bleichlorides durch Calciumcarbid entsteht Calciumchlorid, wobei der Kohlenstoff ausgeschieden wird. Der chemische Vorgang wäre also folgender

$$PbCl_2 + CaC_2 = CaCl_2 + Pb + 2C.$$

Hiernach kommen auf 1 g Bleichlorid theoretisch 0,2304 g Carbid, oder, da das vorliegende Carbid 88,07 prozentig ist, 0,2616 g.

Es wurde zunächst ein Versuch gemacht, die Reduktion ohne Erwärmen auszuführen, indem man die Reaktion, ähnlich wie beim Goldschmidschen Verfahren, an einer Stelle einleitete. 1000 g Bleichlorid wurden mit 262 g fein zerriebenem Carbid durchmengt und das Gemenge in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet. Die Reaktion konnte durch die Flamme eines Streichholzes eingeleitet werden und verbreitete sich explosionsartig unter Feuererscheinung durch die ganze Masse. Die Reaktion war so heftig, dass die Masse teilweise aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel zerschlagen; am Boden befand sich ein Regulus von nur 110 g, das übrige reduzierte Blei war zerstreut in der aus Kohle und Calciumchlorid bestehenden Schlacke. Das geringe Gewicht des Regulus erklärt sich dadurch, dass die Schlacke infolge ihres starken Kohlenstoffgehaltes so strengflüssig ist, dass das reduzierte Metall zurückgehalten wird.

Bei diesem Versuch konnte man sich kein rechtes Bild über die Ausbeute machen. Um das reduzierte Blei in einen Regulus zu vereinigen, wurde folgendermassen vorgegangen: 5 g Bleichlorid wurde in einem 10 cm hohen Tiegel der in Sand gebettet war, mit Carbid gemengt und die Reaktion von oben eingeleitet. Letztere war so heftig, dass die Tiegel infolge des plötzlichen Erhitzens oft sprangen und die Masse teilweise an die Ränder des Tiegels geschleudert wurde. Von letzteren wurde die Masse mit einem eisernen Spatel, wie er in der Probierkunst zu den Aschenproben benutzt wird, heruntergestossen und dann das Ganze unter einer Decke Chlorcalcium geschmolzen. Der Kohlenstoff erwies sich auch hier trotz der Anwendung eines so leichtflüssigen Flussmittels wie das Chlorcalcium als sehr hinderlich. Ein grosser Ueberschuss von dem letzteren konnte nicht genommen werden, weil die Tiegel dann die Schmelzung nicht aushielten. Wenn so viel Chlorcalcium genommen wurde, dass der Tiegel ein Drittel von seinem Inhalt gefüllt war, so hielten die Tiegel den Versuch aus, und es konnte auch ein Ansammeln der reduzierten Metallteilchen bewirkt werden, doch war die Schlacke noch immer so strengflüssig, dass die kleineren Partikelchen darin suspendiert blieben, und es war daher das Ausbringen trotz wiederholter Versuche kein sehr schönes. Das Bleichlorid enthielt 72,76 % Blei. Folgende Ausbeute wurden erhalten:

1. 5 g $PbCl_2$ (= 3,638 g Pb) + 1,308 g Carbid.



Der Regulus wog 2,82 g. 2,82 g ergaben
0,0012 g CaO = 0,0008 g Ca = 0,031 Ca.

2. 5 g $PbCl_2$ + 1,5 g Carbid. Der Regulus wog 3,35 g. 2,748 g ergaben
0,0015 g CaO = 0,0010 g Ca = 0,039 % Ca.

Bei 2. ist die Reduktion als vollständig anzusehen. Höhere Resultate konnten nicht erzielt werden. Wenn grössere Particen genommen wurden, so waren die Resultate schlechter, weil im Verhältnis die Tiegel weniger Flussmittel fassten und infolgedessen eine strengflüssigere Schlacke resultierte. Ein anderes Flussmittel, welches die Tiegel weniger angreift, lässt sich nicht gut nehmen, weil dadurch die Reaktion beeinträchtigt wird.

c) Reduktionsversuche mit einem Gemisch von Bleichlorid und Bleioxyd.

Bei der Reduktion des Bleichlorides wird der Kohlenstoff des Carbides ausgeschieden und wirkt dann nur hinderlich, indem er die Schlacke strengflüssig macht. Durch Hinzufügung des Oxydes kann dieser schädliche Kohlenstoff eliminiert werden unter gleichzeitiger Reduktion des Oxydes selbst. Die Formel für den chemischen Vorgang wäre folgende:

$$(1) \quad PbCl_2 + 4PbO + CaC_2 = 5Pb + CaCl_2 + 2CO_2.$$

Auf 1 g Bleichlorid kommen demnach 3,22 g Bleioxyd und 0,2616 g Carbid.

Es wurden zunächst Versuche ausgeführt, um die thermische Wirkung bei der Reduktion von Chlorid und Oxyd ohne Erwärmen kennen zu lernen. Nach der Heftigkeit der Reaktion bei der Reduktion des Bleichlorides war anzunehmen, dass die hierbei frei werdende Wärme ausreichen würde, um die Reduktion des Bleioxydes durch den Kohlenstoff des Carbides zu ermöglichen.

Es wurden vier Versuche angestellt, wobei Bleichlorid und Bleioxyd in verschiedenen Verhältnissen genommen wurden, zuerst in der der Gleichung entsprechenden Menge Bleioxyd, und dann geringere Mengen.

1. Bleichlorid . . . . . . 150 g,
   Bleioxyd . . . . 481 „
   Carbid . . . . 39,24 g.

Da die Reaktion durch die Flamme eines Bunsenbrenners nicht eingeleitet werden konnte, so wurde ein Kern von Bleichlorid und Carbid gemacht. Der Tiegel war wieder in Sand eingebettet. Die Reduktion vollzog sich nur in dem Kern und setzte sich nicht weiter auf das ihn umgebende Gemenge fort.

2. Bleichlorid . . . . . . 150 g,
   Bleioxyd . . . . 240 „
   Carbid . . . . 39,24 g.

Hier setzte sich die Reaktion vom Kern weiter auf das ihn umgebende Gemenge fort, löschte aber, ohne das Ganze zu durchdringen, bald aus. Die Wärmeentwicklung war augenscheinlich nicht stark genug, um die Reduktion weiter fortzusetzen. Die Reaktion verlief auch sehr langsam. Das reduzierte Blei wog 155 g.

3. Bleichlorid . . . . . . 150 g,
   Bleioxyd . . . . 180 „
   Carbid . . . . 39,24 g.

Die Reaktion war lebhafter als bei 2., doch auch hier war ein kleiner Rest übrig, welcher von der Reaktion nicht berührt war. Die entwickelte Wärme schien gerade eben zu genügen, um die Schlacke zu schmelzen und die Reaktion weiter fortzusetzen. Die Schlacke war während des Schmelzens nur dunkelrot glühend. Der Regulus wog 185 g.

4. Bleichlorid . . . . . . 150 g,
   Bleioxyd . . . . 120 „
   Carbid . . . . 39,24 g.

Die Reaktion setzte sich sehr schnell vom Kern aus durch die ganze Masse fort unter lebhafter Wärme-Entwicklung. Es war, wie es schien, Wärme im Ueberschuss vorhanden. Die Schlacke von Calciumchlorid war gut geschmolzen und hellrot glühend während des Reduktionsprozesses. Der Regulus hatte sich gut abgesondert. In der Schlacke waren nur wenig Bleikügelchen. Der Regulus wog 200 g.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Stärke der Reaktion durch den Bleioxydzusatz verringert wird. Die Wärmemenge bei der Bildung des Calciumchlorides ist nicht ausreichend, um die gleichzeitige Reduktion des Bleioxydes durch den Kohlenstoff zu ermöglichen. Man erhielt eine geschmolzene Schlacke, die aber natürlich noch Kohlenstoff enthielt und infolgedessen noch immer etwas strengflüssig war.

Es gilt hier dasselbe, was bei der Reduktion des Oxydes ausgeführt wurde, d. h. man muss sich die Reaktion wieder geteilt denken:



(2a) $PbCl_2 + CaC_2 = Pb + CaCl_2 + 2\,C$,
(2b) $4\,PbO + C_2 = 4\,Pb + 2\,CO_2$.

Die verschiedene Stärke der Reduktionswirkung von Calcium und Kohlenstoff macht sich hier noch mehr geltend, als bei der Reduktion des Oxydes allein, weil Calcium dem Chloride gegenüber noch viel stürmischer reagiert, als mit dem Oxyde. Nun wirkt allerdings der Kohlenstoff in statu nascendi besonders lebhaft, anderseits wird auch seine Reduktionswirkung durch die bei der Bildung des Chlorcalciums frei werdende Wärme ganz anders, als es bei dem Oxyde der Fall war, erhöht.

Wenn nun noch von aussen Wärme zugeführt wird, so muss die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reduktion durch den Kohlenstoff soweit beschleunigt werden, dass dann wieder die Gleichung 1 gilt, da 2a und 2b zusammenfallen. Es wurden Versuche gemacht, bei welchen die Tiegel erhitzt wurden. Um das reduzierte Blei besser anzusammeln und nach Möglichkeit vor Oxydation zu schützen, wurde noch geschmolzenes Chlorcalcium hinzugegeben. Das letztere wurde, um es vollständig wasserfrei anzuwenden, in einem besonderen Tiegel geschmolzen und dann in eine eiserne Form gegossen, aus welcher es, noch ehe es erkaltet war, herausgenommen und in den Tiegel gebracht wurde. Der Tiegel, in dem sich das Reaktionsgemenge (Bleioxyd und Bleichlorid wurden in Gleichung 1 entsprechenden Mengen genommen) befand, wurde im Windofen bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, was noch unter Glühhitze geschah, dann Chlorcalcium zugegeben und bei heller Rotglut kurze Zeit geschmolzen. Hierbei konnte wahrgenommen werden, dass die Vorgänge 2a und 2b zum grössten Teil gleichzeitig verliefen, und zwar war in kurzer Zeit die Reaktion beendigt. Der Tiegelinhalt war wieder ganz dunkel geworden. Als nun das Chlorcalcium zugegeben und stärker erhitzt wurde, so bildeten sich noch langsam Gasblasen. Es war hier also nicht aller Kohlenstoff gleichzeitig mit dem Calcium in Aktion getreten, sondern hatte sich auch, allerdings zum sehr geringen Teil, ausgeschieden. Es wurde, um dieses zu konstatieren, bei einem Versuch (es wurde hierbei genommen: 5 g Bleichlorid, 16,045 g Bleioxyd und 1,3089 g Carbid) der Tiegel sofort nach der Reaktion aus dem Ofen genommen und der Inhalt nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure behandelt. Der Regulus wog 13,2 g, und man konnte deutlich noch Kohleteilchen im Rückstand erkennen.

Wenn das Reaktionsgemenge in den zur Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen wurde, dann vollzog sich die Reaktion mit solcher Heftigkeit, dass die Masse teilweise zum Tiegel hinausgeschleudert wurde. Hierbei aber schien keine Kohle ausgeschieden zu sein, d. h. durch die erhöhte Temperatur wurde die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffes so weit gesteigert, dass die Vorgänge 2a und 2b genau nach Gleichung 1 gleichzeitig sich vollzogen.

Zur quantitativen Messung der bei der Reduktion reduzierten Bleimengen wurde, wie oben geschildert, bis zur Reaktion erhitzt und dann noch unter Chlorcalcium kurze Zeit geschmolzen.

I. Versuch.

Bleichlorid (= 3,638 g *Pb*),	5 g,
Bleioxyd (= 14,625 g *Pb*).	16,045 g,
Carbid	1,3089 g.

Es resultierte ein Regulus von **16,72** g; 7,1602 g von demselben ergaben

0,0015 g CaO = 0,0010 g Ca = **0,015** % *Ca*.

II. Versuch.

Bleichlorid	5 g,
Bleioxyd	16,045 g,
Carbid	1,8 g.

Es resultierte ein Regulus von **17,7** g; 5,1387 g von demselben ergaben

0,0013 g CaO = 0,0009 g Ca = **0,018** % *Ca*.

Die Metallreguli waren reine weiche Metalle. Es wurden noch Versuche ausgeführt, wo die Carbidmengen erhöht waren, aber höhere Resultate habe ich nicht erhalten können. Wenn mehr Carbid genommen wurde, so war die Kohlenstoffausscheidung stärker und machte schliesslich die Schlacke so strengflüssig, dass das Metall sich nur teilweise zu einem Regulus ansammeln konnte. Geringe Mengen Blei werden sich bei solchen Versuchen mit kleinen Portionen durch die im Tiegel eingeschlossene Luft immer wieder leicht oxydieren, und das in der Schlacke aufgelöste Oxyd bedarf dann eines Ueberschusses an Carbid oder Kohle zur vollständigen Reduktion.

Die Ausbeute bei Versuch I repräsentiert 91,56% von der der Gleichung 1 entsprechenden Bleimenge (es sind 18,26 g Blei im Chlorid und Oxyd zusammen). Bringt man in Berücksichtigung, dass sich auch noch folgender Vorgang abspielen kann:

$$PbO + CaC_2 = CaO + Pb + C_2,$$

d. h. dass das Calcium zum geringen Teil auch durch den Sauerstoff des Oxydes gebunden wird, ferner noch die bei der Reduktion des Oxydes besprochenen Fehlerquellen, so erscheint dieses Resultat die Gleichung 1 sehr wahrscheinlich zu machen.

Um nun noch einmal auf die von Neumann aufgestellte Formel zurückzukommen, bei welcher er die Verbrennung des Kohlenstoffs bei der Reduktion zu Kohlenoxyd annimmt, so genügt es, die angeführten Zahlen anzusehen, um zu erkennen, dass die Kohlenoxydbildung, wenn überhaupt, so nur in ganz verschwindender Menge stattfinden kann, so dass bei der Formelaufstellung nicht darauf Rücksicht genommen werden kann. Nach Neumanns Gleichung würde das Resultat I 152,8% der derselben entsprechenden Bleimenge darstellen.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten. A. Hantzsch. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1900, **25**, 4. Die Existenz fester Verbindungen von Salzen mit Nichtelektrolyten, wie Wasser, Alkohol, Aether, NH_3, Harnstoff u. s. w. lässt das Vorhandensein solcher Molekularverbindungen auch in Lösungen als möglich erscheinen. Der Elektrolyt muss dann durch Zusatz eines Nichtelektrolyten zu seiner Lösung eine eingreifende chemische Veränderung erfahren. Zum Nachweis einer solchen benutzt Verfasser die Aenderung des elektrischen Leitvermögens der Lösung. Ein kleiner Rückgang der Leitfähigkeit lässt sich durch die physikalische Veränderung des Lösungsmittels erklären. Eine bedeutendere Verminderung derselben berechtigt zur Annahme einer chemischen Bindung des Elektrolyten, wahrscheinlich durch Bildung komplexer Ionen. Starke Basen und Säuren, sowie die Alkalisalze, weisen, im Einklang mit ihrer geringen Tendenz zur Bildung komplexer Verbindungen, nur geringen Rückgang der Leitfähigkeit durch Zusatz von Nichtelektrolyten auf.

Dagegen zeigen Schwermetalle, die an sich leicht Additionsprodukte bilden, starke Verminderung der Leitfähigkeit durch Nichtelektrolyte, was am evidentesten bei Silberlösungen zu Tage tritt. Die Natur des Nichtelektrolyten ist nicht belanglos. Während Harnstoff und Urethan die Leitfähigkeit von $AgNO_3$ nur wenig beeinflussen, bewirken Pyridin und Thioharnstoff eine ausserordentlich starke Depression (von der Grössenordnung 30 bis 40%).

Auch die Leitfähigkeit von Metallsalzen in ammoniakalischer Lösung wurde gemessen und bei den Alkali- und Erdalkalisalzen ein geringer Rückgang des Leitvermögens konstatiert. Ebenso zeigte das System $AgNO_3 + 2\,NH_3$ eine kleinere Leitfähigkeit, als sich additiv aus der Leitfähigkeit der Komponenten berechnet. Doch ist der Rückgang unbedeutend, woraus Verfasser schliesst, dass die Ionen des komplexen Salzes nicht wesentlich langsamer als die $Ag^{\cdot}$-Ionen wandern. Die molekulare Leitfähigkeit des komplexen Salzes wächst mit der Verdünnung stärker als die des $AgNO_3$.

Zur Erklärung der gefundenen Verminderung der Leitfähigkeit von Salzen durch Zusatz von Nichtelektrolyten hält Verfasser die Bildung von Komplex-Ionen für wahrscheinlicher, als die Entstehung nicht dissociierender Additionsprodukte, durch deren Bildung Ionen aus der Lösung verschwinden würden. Diese Komplex-Ionen würden, entsprechend ihrem grösseren Molekulargewicht, langsamer wandern und so den Rückgang der Leitfähigkeit verursachen.

Mit A. Werner fasst Verfasser die Ionen als hydratisiert auf und erklärt sich die Entstehung komplexer Ionen durch Ersatz je einer Molekel Hydratwasser durch eine Molekel Nichtelektrolyt, etwa Pyridin. Aus einem Ion $Ag(H_2O)_n^{\cdot}$ würde so entstehen $\overset{+}{Ag}{}^{(H_2O)_{n-x}}_{Py_x}$.

Den besonders starken Einfluss von Thioharnstoff und Pyridin erklärt Verfasser durch Annahme einer besonders starken Affinität des Ag zu N und S. Die Indifferenz der Alkalisalze u. s. w. leitet er aus der grossen Affinität der Alkalimetalle zu O ab. Das Metallatom befindet sich in der Bindungssphäre des O des Hydratwassermoleküls und zeigt in diesem stabilen Zustande wenig Neigung, das Hydratwasser mit anderen Neutralteilen zu vertauschen.

Untersucht wurde noch die Leitfähigkeitsänderung von Mangansalzen durch H_2S und von $NaOH$ durch Acetylen. Eine solche war im ersten Falle gar nicht zu konstatieren, im zweiten nur in äusserst minimalem Grade nach-

weisbar, so dass eine chemische Einwirkung im ersten Falle nicht, eine Salzbildung im zweiten kaum eintritt. F. Goldschmidt.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Der elektrolytische Prozess zur Herstellung parabolischer Spiegel nach Cowper Coles. The Electrician, London, **46**, 578 bis 580. Das Verfahren von Cowper Coles ist in grösserem Maassstabe von der Search Light Syndicate Ltd. eingeführt zur Darstellung parabolischer Spiegel und Lokomotivenlaternen. Der Prozess ist vollkommen elektrolytisch, von einer Form können mit verhältnismässig geringen Kosten eine Anzahl Reflektoren abgezogen werden, die keiner Politur bedürfen. Die Formen bestehen aus Glas, deren Herstellung, da nur die konvexe Seite geschliffen zu werden braucht, bei weitem einfacher ist, als die Herstellung der Gläser für parabolische Glasspiegel. Die Herstellung der Glasform ist folgende. Zunächst wird eine gusseiserne, annähernd parabolische Form gemacht, von der eine konkave Form aus schwer schmelzbarem Material abgezogen wird. Darüber wird eine Glasscheibe von etwa $^3/_4$ Zoll Dicke gelegt und das Ganze so erhitzt, dass sich das Glas, ohne völlig zu schmelzen, der Form anschmiegt. Das Glas wird nun auf seiner konvexen Seite geschliffen und poliert. Dies ist die schwierigste und zeitraubendste Operation, die bei grossen Flächen oft zwei bis drei Monate in Anspruch nimmt. Die gröbsten Unebenheiten werden mit Schmirgel entfernt, das Polieren geschieht mit Polierrot. Das Glas wird auf chemischem Wege mit Silber überzogen und in ein Bad mit Kupfersulfat gehängt, dessen Zellwand als Anode dient und zu der Glasform konzentrisch geformt ist. Der so gewonnene Ueberzug wird durch langsames Erwärmen auf 50^0 von der Form gelöst. Um Blindwerden zu verhindern, wird der Spiegel elektrolytisch mit einer dünnen Palladiumschicht überzogen, die auch in der Nähe von Bogenlicht haltbar ist und nicht anläuft. Zwar ist Palladium doppelt so teuer als Platin, aber auch halb so schwer, so dass ein Palladiumüberzug nicht mehr kostet als ein solcher von Platin von gleicher Dicke.

Vor jedem Silberüberzug muss die Glasform sorgfältig gereinigt werden; die üblichen Reinigungsmethoden bewirken oft ein zu festes Haften des Silbers am Glas; Abreiben mit einer Paste von Eisenoxyd und Waschen mit einer 50prozentigen Lösung von Ammoniak hat sich gut bewährt. Für den Silberüberzug benutzt Cowper-Coles 0,55 prozentiges Silbernitrat, das mit Ammoniak bis zur Lösung des Niederschlages versetzt wird, dann wiederum mit 0,25 prozentiger Natronlauge gefällt und mit Ammoniak wieder gelöst wird, und dann einen Zusatz von Glykose erhält. Die Silberüberzüge wiegen nicht mehr als 0,059 mg pro Quadratzoll und sind 0,0000034 Zoll dick. Die Form beschlägt sich in der Lösung in 30 bis 35 Minuten mit einem genügenden Silberüberzug. Vorheriges Waschen mit Zinnchlorür und darauf mit Wasser hat sich als vorteilhaft für die Erzielung eines dickeren, klaren und gleichmässigen Ueberzuges erwiesen. Das Silber wird gewaschen, getrocknet und mit frisch gefälltem Eisenoxyd abgerieben. Ein Quadratzoll kostet etwa 10 bis 15 Pf.

Die Form wird in einen Kupferring gefasst, der als Zuleitung dient, und in ein Bad, wie oben angedeutet, gehängt ($14\,^0/_0$ $CuSO_4$, $3\,^0/_0$ H_2SO_4, $83\,^0/_0$ H_2O). Der Kupferüberzug macht weiter keine Schwierigkeiten. Die Form wird mit 15 Umdrehungen pro Minute während der Elektrolyse gedreht. Nach einiger Zeit wird der Ring entfernt und der Ueberzug von der Glasform durch Erwärmen gelöst. — Für den Ueberzug mit Palladium wird der Hohlspiegel selbst als Elektrolysenzelle benutzt, als Anode hängt darüber eine konzentrisch geformte Kohle, die hin und her schwingt, um einen gleichmässigen Ueberzug zu erreichen, die Flüssigkeit zu rühren und ein Absetzen von Gas zu vermeiden. Für die Platinierungsflüssigkeit wird eine Lösung von Platinchlorid mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Natriumnitrat gelöst, für das Ueberziehen mit Palladium kommt Ammoniumpalladiumchlorid zur Verwendung. Die Spiegel blieben unversehrt, wenn sie durch eine Bogenlampe bis auf 400^0 erhitzt wurden.

H. D.

ANALYSE.

Ueber die elektrolytische Antimonfällung. A. Hollard. Eclair. électr. **26**, 165—166 (1901). Verf. betrachtet die Form der Classenschen Kathode als Ursache der Wiederauflösung des Antimons durch Polysulfid, da das schwere Polysulfid von der Anode aus zu Boden, also direkt auf die Kathode sinkt. Ordnet man die Kathode anders an, so lässt sich dies vermeiden (vergl. dagegen diese Zeitschr. S. 376 und S. 487). Als weiteren Mangel der Methode mit Natriumsulfhydrat betrachtet Hollard den Umstand, dass von der Flüssigkeit auch Kupfer in beträchtlichen Mengen gelöst wird (3 bis 4 mg pro 100 ccm), das dann mit dem Antimon gleichzeitig ausfällt. Hollard schlägt eine Lösung von 13 g Cyankalium und 20 ccm konzentrierter Natriumhydrosulfidlösung in 220 ccm Wasser vor, aus der das Kupfer sich nicht mit ausscheidet, weil es in zu geringer Ionenkonzentration und fast nur im komplexen Ion vorhanden ist. Um Antimon im käuflichen Zinn

zu bestimmen, benutzt er eine Lösung von 3 Volumina *NaHS* (Dichte 1,22), 1 Volum 20 prozentiger Cyankalilösung, die er mit 0,05 Amp. elektrolysiert (Kathodengrösse?). Es fragt sich noch, ob das Cyankali die Wiederauflösung des Antimons bei zu langer Elektrolysendauer auch in der Classenschen Schale verhindert. H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Elektrolytische Farbstoffe. Herausgeber des „Dyer". The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 48 (1901)[1]). Eine kurze und nicht erschöpfende Zusammenstellung der Methoden zur Gewinnung von anorganischen Farbstoffen, wie Scheeles Grün, Mitis' Grün, Malachitgrün, Cadmiumgelb, Quecksilbersulfid, Bleiweiss, Chromgelb. H. D.

Die energische Reduktionskraft der **Chromosalze** konnte, ihrer schweren Zugänglichkeit halber, bisher technisch nicht verwertet werden. In dem amerikanischen Patent Nr. 608652 hat Villon ihre elektrolytische Darstellung beschrieben, jedoch ohne dass sein Verfahren eine Isolierung derselben in fester Form zuliess, was bis jetzt nur auf rein chemischem Wege möglich war. Die elektrolytische Reduktion der Chromoxydverbindungen in stark saurer Lösung und bei hoher Stromdichte ermöglicht nun (Boehringer & Söhne, D. R.-P. Nr. 115463 vom 5. 5. 99) sehr leicht und glatt die Gewinnung und Isolierung der Oxydulverbindungen des Chroms, insbesondere des Chromosulfates. Die Chromoverbindungen werden durch dieses Verfahren technisch verwertbare Produkte.

Beispiele.

1. Zelle mit Diaphragma. Anodenraum: Schwefelsäure von 30%, Anode: Blei. Kathodenraum: 500 Gewichtsteile Chromsulfat in 500 Raumteilen Wasser und 250 Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure. Kathode: Blei. Man reduziert mit 1000 bis 1500 Amp./qm. Das Chromosulfat fällt als blaugrünes, feinkörniges Krystallpulver aus. Es scheint mit der, Dammer, III, S. 546, als $CrSO_4$, H_2O beschriebenen Verbindung identisch zu sein.

2. Statt Chromsulfat und Schwefelsäure wird das Chlorid und Salzsäure im Kathodenraume verwandt und sonst nach den bei der Darstellung von Chromosulfat gegebenen Bedingungen verfahren. Das Chlorür fällt als grüne, körnige Krystallmasse aus.

Das Verfahren ist, wie man sofort sieht, ein sehr elegantes; es genügt zur dauernden Aufrechterhaltung des Prozesses offenbar, dem Kathodenraume kontinuierlich Chromsulfat oder Chlorid und die nötigen Mengen Chromoxydhydrat zur Bindung des bei der Elektrolyse gebildeten Mehr an Säure zuzuführen. Die im Anodenraum etwa auftretende Chromsäure kann, wie es scheint, weder auf den Gang der Elektrolyse, noch auf die Ausbeute von erheblichem Einfluss sein. – Die dem Chemiker auch aus der Gasanalyse bekannten, äusserst intensiven reduzierenden Eigenschaften der Chromosalze regen in Verbindung mit dem hier beschriebenen Verfahren zu ausgedehnteren Versuchen an, sie bei Reduktionsvorgängen im Kathodenraume katalytisch zu verwenden (vergl. das D. R.-P. Nr. 117007 derselben Firma). —y.

PRIMÄR-ELEMENTE.

Dr. Carl Kaiser, Heidelberg, **Galvanisches Element** (D. R.-P. Nr. 114740 vom 10. 8. 99). Eisenoxydhydrat ist als Depolarisator in Primär-Elementen mehrfach angewandt worden, so von Mouthiers und auch von Gassner für ein im D. R.-P. Nr. 45251 vom 22. 10. 88 beschriebenes Trockenelement. Auch die Verwendung von alkalischen Erregerflüssigkeiten in Elementen mit Kohleelektroden ist nicht neu (vergl. z. B. Hornung, D. R.-P. Nr. 33008 vom 25. 8. 85). Kaiser kombiniert beide Verfahren zu einer Lösung des Problems, unmittelbar aus Kohle Elektrizität zu erzeugen, in folgender Weise:

In einer durch ein Diaphragma geteilten Zelle werden, unter Verwendung von Ferrihydroxyd als Depolarisator und einer Kohle- oder Braunsteinelektrode in der einen Zelle, feste, flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst, absorbiert oder suspendiert sind, in der anderen Zelle langsam oxydiert. In dieser steht eine Kohleelektrode. Es soll auf diese Weise ein erheblicher, bisher nicht erreichter Nutzeffekt erzielt werden.

In seiner einfachsten Form ist das Element wie folgt zusammengesetzt: Die mit einer alkalischen Flüssigkeit gemengten Kohlenwasserstoffe befinden sich in einem porösen Cylinder, der in einem Gefäss steht, das eine Lösung von Ferrihydroxyd, z. B. in Eisenchlorid, als Depolarisator enthält. Als Elektrode dient Retortenkohle oder für das äussere Gefäss auch Braunstein. Gasförmige Kohlenwasserstoffe werden dem inneren Gefäss durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr zugeführt. In die depolarisierende Flüssigkeit wird Sauerstoff oder Luft eingeblasen. — Beispiele:

1. Positive Elektrode: Braunstein und Kohle in einer Lösung von Ferrihydroxyd in Ferri-

---

1) Bei dieser Gelegenheit sei auf die neue Zeitschrift „The Electro-Chemist and Metallurgist", Sherard Cowper Coles & Co. Ltd., London, Victoria Street 82, Westminster, aufmerksam gemacht.



chlorid. Negative Elektrode: Kohle und Koksstückchen in Lösung von Kochsalz mit Soda und Steinkohlenpulver oder sich zersetzende organische Stoffe (Pflanzenreste u. s. w.). Elektromotorische Kraft 0,75 Volt.

2. Positive Elektrode wie bei 1. Negative Elektrode: Kohle und Koksstückchen in Lösung von Natronhydrat und Petroleum. Elektromotorische Kraft 0,86 Volt.

3. Positive Elektrode wie bei 1. Negative Elektrode: Kohle und Koksstückchen in ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür und Leuchtgas. Elektromotorische Kraft 0,92 bis 1,2 Volt.

Einleiten von Luft, bezw. Sauerstoff auf der Seite der positiven Elektrode erhöht die elektromotorische Kraft um mehrere Zehntel Volt.

Bei dem Mangel an zahlenmässigen Angaben — mit Ausnahme der wenig wertvollen über die elektromotorische Kraft — muss die praktische Verwendbarkeit auch dieses Verfahrens vorläufig bezweifelt werden, ganz abgesehen von allen anderen Einwänden, die gemacht werden können. Wenn der Wirkungsgrad dieser Kombination wirklich erheblich besser ist, als der der vorangegangenen (welcher?), warum wird er verschwiegen? Welches von den angeführten Beispielen ist erprobt, welche Dimensionen sind verwandt, welche Stromstärken und Spannungen abgelesen worden? Wiederum tauchen hier die alten Fragen auf: Wie steht es mit der Brauchbarkeit des Diaphragmas? Die Gefahr, dass sich die Poren mit basischen Eisensalzen verstopfen, liegt hier recht nahe, und welchen Einfluss haben die Asche- (und *N*-haltigen) Bestandteile der Steinkohle und Pflanzenreste? Ein Teil des Natriumsulfates (aus der Asche) wird in die Eisenlösung gelangen und dort (wie Ordway nachgewiesen hat) Eisen fällen. Es ist, aus der Patentschrift wenigstens, nicht ersichtlich, auf welchem Wege diese Gefahren vermieden worden sind. — Wir müssen uns einer weiteren Kritik des jedenfalls interessanten Verfahrens enthalten bis zum Bekanntwerden des Resultates einer Nachprüfung, die wohl nicht ausbleiben wird. —y.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Gesellschaft zur Einführung und Verwertung des Mechernicher magnetischen Aufbereitungsverfahrens (G. m. b. H.), Frankfurt am Main, Zeil 64. Eine Broschüre der Gesellschaft beschreibt die Vorzüge des Mechernicher magnetischen

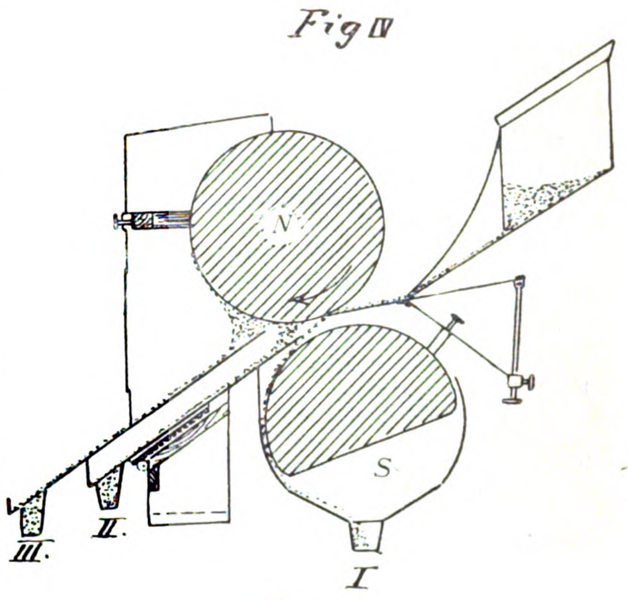


Fig. 201.
N rotierender Nordpol, *S* fester Südpol.

Erzscheidungsprozesses, dessen sinnreiches Prinzip, wie aus obenstehender Fig. 201 ersichtlich ist, auf der Anwendung eines Magnetfeldes zwischen zwei magnetisierten Eisenwalzen beruht, von denen die obere rotiert und von dem Scheidegut die Erze um so weiter mit sich führt, je paramagnetischer sie sind. Dadurch ist eine örtliche stufenweise Trennung der Erze nach dem Grad ihres Magnetismus ermöglicht. R. A.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 7. Februar 1901:

Hersey, London, Elektrischer Heizkörper, welcher in die zu erhitzende Flüssigkeit eingetaucht wird. H. 24126 vom 28. 5. 00. Kl. 21 h.

Schuckert, Nürnberg, Verfahren zur Darstellung neutraler Fette, Oele und Mineralöle. E. 7151 vom 14. 9. 00. Kl. 23 a.

Am 11. Februar 1901:

Schoop, Zürich, Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten. Sch. 15552 vom 15. 1. 00. Kl. 12 i.

Marino, Brüssel, Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten voneinander getrennten Elektroden. M. 18398 vom 28. 12. 99. Kl. 21 b.

Am 14. Februar 1901:

Goult, Portchester, Maschine zum Walzen gerippter Elektrodenplatten. G. 13742 vom 2. 6. 99. Kl. 49 i.



Am 18. Februar 1901:

Grossmann, Harpurhey-Manchester, Verfahren zur Darstellung von Cyankalien, bezw. Ferrocyankalien. G. 14427 vom 23. 4. 00. Kl. 12k.

Oesterreich. Verein für chem. und metallurg. Produktion, Aussig a. E., Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. O. 3325 vom 16. 1. 00. Kl. 12b.

Lüders, Görlitz, Sammlerelement mit auswechselbarer Bleiplatte; Zus. z. Pat. 117749. T. 6587 vom 25. 9. 99. Kl. 21b.

Babé und Tricart, Paris, Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Stoffen durch Destillation. B. 26010 vom 7. 12. 99. Kl. 40a.

Clark, Cincinnati, Verfahren zur Gewinnung der Metalle aus oxydischen oder gerösteten sulfidischen, zinkischen Mischerzen. C. 8793 vom 29 1. 00. Kl. 40a.

Martino und Stubbs, Sheffield, Verfahren zur Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen. M. 16534 vom 13. 3. 99. Kl. 40a.

Demmler und Bethmont, Paris, und Arbola, Reims, Aluminium-Nickelbronze. S. 11192 vom 8. 3. 98. Kl. 40b.

Am 21. Februar 1901:

Allgem. Akkumulatoren-Werke Böhmer & Co., Berlin, Sammlerelement mit regenerierender Bodenplatte. A. 7016 vom 22. 3. 00. Kl. 21b.

Am 25. Februar 1901:

Knudsen, Kopenhagen, Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. K. 19028 vom 9. 1. 00. Kl. 21b.

Nodon, Paris, Elektrolytischer Stromrichtungszähler oder Kondensator. N. 5288 vom 23. 8. 00. Kl. 21g.

Aulich, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumverbindungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt. A. 6528 vom 6. 7. 99. Kl. 40b.

Am 28. Februar 1901:

Cohn, Paris, und Geisenberger, Chêne-Bourg, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aetzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. C. 8949 vom 3. 4. 00. Kl. 12l.

Schollmeyer, Dessau, Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes. Sch. 15716 vom 2. 3. 00. Kl. 12l.

Rosendorff, Berlin, und Löwner, Schöneberg, Galvanisches Element mit einer Kohlenelektrode und einer diese cylinderförmig umgebenden Zinkelektrode. E. 6041 vom 9. 8. 98. Kl. 21b.

Am 4. März 1901:

Löb, Bonn, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen; Zusatz zu Pat. 116467. L. 14872. Kl. 12q.

Patenterteilungen.

Erteilt am 11. Februar 1901:

Rossi, Naugthon und Edmonds, New York, Verfahren zur Herstellung von Titan-Eisenlegierungen. Nr. 118921 vom 2. 5. 00. Kl. 18b.

Gülcher, Charlottenburg, Giessform für Bleirahmen zu Sammlerelektroden. Nr. 119067 vom 1. 11. 99. Kl. 31c.

Göttig, Wilmersdorf, Verfahren zum Versilbern durch Eintauchen oder Anreiben. Nr. 118922 vom 18. 6. 99. Kl. 48b.

Société anon. intern. des usines et fonderies d'Aluminium, Verfahren zum Verbinden von Aluminium mit Gusseisen, Stahl oder Schmiedeeisen. Nr. 118904 vom 23. 6. 00. Kl. 49f.

Schneider, Lüdenscheid, Verfahren zur Vorbereitung von aus Aluminium geprägten Gegenständen zum Löten mit Zinn. Nr. 118968 vom 3. 6. 00. Kl. 49f.

von Berks, Wien, und Renger, Bélabánya, Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. Nr. 118996 vom 16. 4. 99. Kl. 49i.

Am 18. Februar 1901:

Ribbe, Charlottenburg, Sammlerelektroden aus gefaltetem Metallblech. Nr. 119215 vom 22. 3. 00. Kl. 21b.

Franke, Berlin, Giessform für Akkumulatoren. Nr. 119266 vom 18. 6. 98. Kl. 31c.

Heraeus, Hanau, Verfahren zum Vereinigen von Aluminium mit Edelmetallen; Zus. zu Pat. 118868. Nr. 119221 vom 13. 4. 00. Kl. 49f.

Am 25. Februar 1901:

Acker, Niagara Falls, Verfahren zur Gewinnung von Aetzkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zusatz zu Pat. 117358. Nr. 119361 vom 22. 8 99. Kl. 12l.

Schuckert, Nürnberg, Elektrischer Schmelzofen mit mehreren voneinander getrennten Reaktionsherden. Nr. 119464 vom 11. 10. 99 und Nr. 119465 (Zusatz zum vorigen) vom 15. 5. 00. Kl. 21h.

Am 4. März 1901:

Douglas, Strehlau a. E., Verfahren zum Reinigen von Graphit. Nr. 119592 vom 22. 2. 99. Kl. 12i.

Brandt, Leipzig, Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. Nr. 119487 vom 6. 5. 00. Kl. 21h.

Deutsche Magnaliumgesellschaft, Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums; Zus. zu Pat. 113539. Nr. 119643 vom 16. 1. 00. Kl. 40b.

Aenderungen in der Person des Inhabers.

Behrend-Akkumulatoren-Werke, Frankfurt am Main, Akkumulatoren mit Glaspulverfüllung in den Elektrodenzwischenräumen. Nr. 103044. Kl. 21.

— Isolationsplatte für Sammlerelektroden. Nr. 111405. Kl. 21.

Lüders, Görlitz, Sammlerelektrode. Nr. 117749. Kl. 21b.

Akkum.- und Elektr.-Werke, A.-G., vorm. Boese & Co., Berlin, Dreiteilige Sammlerelektrode. Nr. 91970. Kl. 21.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 9. Januar 1901 (26. 1. 01):

Thompson (Becker), Versteifung für die Elektroden in elektrolytischen Apparaten. Nr. 3524 von 1900.

Johnson (C. F. Boehringer & Söhne), Amine aus Nitroverbindungen. Nr. 4175 von 1900.

Otto, Verfahren zur Gewinnung von Substanzen durch Einwirkung von Ozon auf Petroleum. Nr. 4676 von 1900.

Am 16. Januar 1901 (2. 2. 01):

Johnson (Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Géromont & Co.), Verfahren zur Herstellung platinhaltiger Kontaktsubstanzen. Nr. 618 von 1900.

Edison, Akkumulator. Nr. 20960 von 1900.

Justice (Internat. Acheson Graphite Comp.), Verfahren zum Graphitieren von Elektroden etc. Nr. 21216 von 1900.

Am 23. Januar 1901 (9. 2. 01):

Jordan, Erzscheidung. Nr. 20968 von 1900.



Müller, Plattenträger für Akkumulatoren. Nr. 22605 von 1900.

— Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der aktiven Masse von Akkumulatoren auf chemischem Wege. Nr. 20606 von 1900.

— Akkumulatorengefäss. Nr. 22607 von 1900.

Am 30. Januar 1901 (16. 2. 01):

Wuillot, Akkumulatorenplatte. Nr. 1566 von 1900.

Kugel, Verfahren zur elektrolytischen Ausscheidung von Nickel und seinen Legierungen. Nr. 2994 von 1900.

Perker, Aufhängungsverfahren für Akkumulatorenplatten. Nr. 4818 von 1900.

Cranford & Turley, Thermoelektrische Batterie. Nr. 18904 von 1900.

Johnson (C. F. Boehringer & Söhne), Reduktion von Azo- und Nitrokörpern. Nr. 19879 von 1900.

Mach, Verfahren zum Legieren von Aluminium. Nr. 21345 von 1900.

Am 6. Februar 1901 (23. 2. 01):

Kent, Elektrolytische Widerstände. Nr. 2409 von 1900.

Am 13. Februar 1901 (2. 3. 01):

Johnson (Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt), Elektrischer Ofen. Nr. 2783 von 1900.

Hargreaves, Darstellung von Eisenoxyden und Metallchloriden. Nr. 4712 von 1900.

Holland und Laurie, Diaphragma für elektrolytische Apparate. Nr. 5016 von 1900.

Kellner, Gewinnung von Zink aus Abfällen. Nr. 7028 von 1900.

Benedicks, Elektrischer Ofen. Nr. 18921 von 1900.

Meurant, Elektrolytisches Verfahren zur Ausfällung von Metallen und Legierungen aus ihren Lösungen. Nr. 21149 von 1900.

Lake (Globe electr. Co.), Akkumulator. Nr. 484 von 1901.

Am 20. Februar 1901 (9. 3. 01):

Potut, Verfahren und Apparat zur Herstellung von Schwefelsäure. Nr. 4272 von 1900.

Preto, Verfahren zur Gewinnung von Zinn aus Weissblech- u. s. w. Abfällen. Nr. 17594 von 1900.

Myers, Akkumulatorenplatte. Nr. 19099 von 1900.

Allison (Waterbury Battery Co.), Galvanische Batterie. Nr. 23106 und 23107 von 1900.

Tiquet, Gefäss für galvanische Batterieen. Nr. 23743 von 1900.

Jasset und Cinqualbre, Verfahren zum Niederschlagen von Nickel und anderen Metallen auf metallischen Flächen. Nr. 23843 von 1900.

Am 27. Februar 1901 (16. 3. 01):

Armstrong, Verfahren und Apparat zur Verarbeitung von Zinkerzen. Nr. 3462 von 1900.

Wiszniewska und Strzelecki, Verfahren zum Schweissen von Aluminium und seinen Legierungen. Nr. 3531 von 1900.

Worsey und Lancashire, Verfahren und Apparat zur Verarbeitung von Erzgemischen. Nr. 3668 von 1900.

Baker, Kohleelektroden. Nr. 7272 von 1900.

Thompson (Akkum.- und Elektr.-Werke, A.-G., vorm. Boese & Co.), Elektrodenplatte. Nr. 17757 von 1900.

Frasch, Verfahren zur elektrolytischen Extraktion und Reduktion von Metallen. Nr. 22698 von 1900.

Société anon. intern. des usines et fonderies d'Aluminium, Verfahren zur Vereinigung von Aluminium mit Eisen oder Stahl. Nr. 23046 von 1900.

Thompson (Gebr. Flick), Verfahren zur Herstellung von Nitriten. Nr. 23678 von 1900.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Erteilt am 1. Januar 1901:

Chaplin und Halloran, Elektrolytischer Apparat. Nr. 665064.

Eneas, Akkumulator. Nr. 665195.

Am 8. Januar 1901:

Fisher, Amalgamator. Nr 665418.

Hess, Apparat zur Regenerierung der Erregerflüssigkeit von Primärbatterieen. Nr. 665783 und 665784.

Creveling, Akkumulatorenplatte. Nr. 665827.

Gibbs, Herstellung von Chloraten durch Elektrolyse. Nr. 665426.

Hall, Primärbatterie. Nr. 665679.

Strong, Elektrischer Ofen. Nr. 665704.

Lamarre, Primärbatterie. Nr. 665609.

Gibbs, Elektrolytischer Apparat. Nr. 665427.

Amwake, Primärbatterie. Nr. 665625.

Hess, Primärbatterie. Nr. 665708.

Am 15. Januar 1901:

Pollak, Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 666153.

Chalandre, Colas und Géraud, Verfahren zur Elektrolyse löslicher Salze. Nr. 665953.

Reynolds, Metallurgischer Ofen. Nr. 666155.

Kugel, Elektrolytische Darstellung von Nickel und seinen Legierungen. Nr. 665915.

Hathorne und Hobson, Apparat zur Zersetzung von Lösungen. 665923.

Am 22. Januar 1901:

Kynaston, Apparat zur Gewinnung von Alkali, elektrischem Strom und Wasserstoff aus Alkalimetall-Amalgam. Nr. 666387.

Bridges, Apparat zur Behandlung von Zinkerzen. Nr. 666387.

Groll, Rotierender Ofen. Nr. 666517.

Binger, Darstellung von Zinksulfid. Nr. 666300.

NEUE BÜCHER.

Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Mit Rechenbeispielen. Für Studierende und Chemiker. Von Dr. Joachim Biehringer, a. o. Professor an der Herzogl. Technischen Hochschule zu Braunschweig. 498 und XVIII Seiten, mit 18 Abbildungen und einer Tafel. Braunschweig, Verlag von Fr. Vieweg & Sohn. 1900.



Verfasser versteht unter „Stöchiometrie" nicht die von J. B. Richter gegebene Definition, als eine Wissenschaft, die sich „mit der quantitativen Ordnung, d. h. mit den Gesetzen, nach welchen sich die Stoffe zu chemischen Verbindungen vereinigen", der sich hieraus ergebenden Zusammensetzung der letzteren und ihren Mengenverhältnissen bei chemischen Reaktionen beschäftigt, sondern er fasst unter diesem Namen ausserdem die Betrachtung der chemischen und physikalischen Merkmale der Körper und ihre vielfältigen Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung zusammen. Die Kapitelüberschriften (1. Die Verbindungsgesetze und die atomistische Theorie. 2. Von den gasförmigen Körpern. 3. Von den flüssigen Körpern. 4. Von den Lösungen. 5. Von den festen Körpern. 6. Atom- und Molekulargewicht. 7. Maassanalyse. 8. Indirekte Analyse) geben, im Verein mit obiger, der Vorrede entnommener Definition, ein vollständiges Bild des Inhaltes.— Die Darstellungsart ist eine eigenartige, von der sonst meistens angetroffenen abweichende, sicher aber nicht zum Schaden des Buches. Zunächst sind an die meisten Paragraphen eine oder mehrere Aufgaben über das in den Paragraphen durchgesprochene angefügt (im ganzen 301 Aufgaben), die mit wenigen Ausnahmen thatsächlich ausgeführten Versuchen entnommen sind, und zwar sind es zum Teil aus der Litteratur stammende Beispiele, die in geschichtlicher Hinsicht oder aus anderen Gründen besonderes Interesse beanspruchen und sonst doch in den Text hätten eingeflochten werden müssen, zum Teil Analysenberechnungen, zum Teil solche, welche wichtige Fragen der Technik zum Gegenstand haben. Für den Studierenden sind diese Beispiele deshalb sehr zweckmässig, weil ihm durch sie fortwährend vor Augen geführt wird, dass die theoretischen Betrachtungen nicht etwa losgelöst vom Experiment sind, was die Darstellung natürlich sehr belebt. Die Darstellung der Paragraphen ist induktiv gehalten, Verfasser sucht seine theoretischen Erwägungen immer an bereits Bekanntes anzuschliessen und, wo irgend möglich, dieselben von bekannten Thatsachen und Experimenten aus aufzubauen. Die Folge ist, dass der Geschichte der Chemie ein sehr breiter Raum gegönnt ist, eine Darstellungsweise, die für den Unterricht nicht genug empfohlen werden kann, auch schon wegen der Lebendigkeit, die dadurch in die Darstellung getragen wird. Schliesslich kann ich dem Verfasser versichern, dass seine am Schluss der Vorrede ausgesprochene Hoffnung, dass auch Chemiker, die bereits in der Praxis thätig sind (und ich will hinzufügen, auch viele im Lehrfach thätige), in der Schrift manches finden, was für sie von Interesse sein dürfte, nach meiner Meinung nicht betrogen werden wird. H. D.

Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900. Von Prof. Dr. W. Borchers. 107 Seiten mit 45 Textfiguren und einer Tafel. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1901. Vermehrte und verbesserte Ausgabe des in dieser Zeitschrift erschienenen Berichtes.

Da der Bericht den Lesern dieser Zeitschrift bekannt ist, kann von einer eingehenden Besprechung abgesehen werden. Es wird jedenfalls von denjenigen, denen die Zeitschrift nicht zugänglich ist, dankbar anerkannt werden, dass der Bericht in einer Sonderausgabe erschienen ist. H. D.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte. 72. Versammlung zu Aachen. 16. bis 22. September 1900. Herausgegeben im Auftrage des Vorstandes und der Geschäftsführer von Albert Wangerin. I. Teil. Die allgemeinen Sitzungen und die gemeinsamen Sitzungen der naturwissenschaftlichen und der medizinischen Hauptgruppe. Verlag von F. C. W. Vogel, Leipzig. 1901.

Da die für die Elektrochemie in Betracht kommenden Vorträge in dieser Zeitschrift schon referiert sind, muss ein Hinweis darauf, dass dieser erste Teil erschienen ist, genügen. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Tagesordnung ist am 4. April an die Mitglieder versandt, sie findet sich auch in Heft 40.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 11. Le Blanc, jetzt: Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe, Hirschstr. 103, I.

„ 775. Voelker, Rechtsanwalt, jetzt: Köln, Werderstrasse 29.

Gestorben.

Nr. 97. Weissleder, Oberbergrat, Leopoldshall.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 42. 18. April 1901. VII. Jahrgang.

STUDIEN ÜBER DIE REDUZIERENDE KRAFT DES CALCIUMCARBIDES.

Von *Fr. v. Kügelgen.*

(Fortsetzung.)

Kupfer.

a. Reduktionsversuche mit Kupferoxyd.

Die Gase wurden auch hier analysiert und hierbei dasselbe Resultat gefunden wie bei Blei.

Die Reaktion ist eine viel heftigere, als bei der Reduktion des Bleioxydes; sie tritt aber erst nahe der Silberschmelzhitze ein. Während bei der Reduktion des Bleioxydes nur ein helles Aufleuchten stattfindet und die Reaktion sich einige Zeit hinzieht, so tritt sie bei Kupferoxyd, wenn die Reaktionstemperatur erreicht ist, explosionsartig unter Feuererscheinung auf und ist (bei Anwendung von 10 g CuO und der entsprechenden Menge Carbid) momentan beendigt.

Die starke Wärme-Entwicklung bei der Reduktion liess vermuten, dass die Reduktion sich vollziehen könnte ohne Erwärmen, indem man die Reaktion nur an einer Stelle einleitet.

Es wurden 40 g Kupferoxyd mit 7,32 g Carbid gemengt und in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet. In der Mitte wurde ein Kern von Kupferchlorid und Carbid gemacht und dieser angezündet. Die Reaktion setzte sich anfangs auch vom Kern auf das ihn umgebende Gemenge fort, löschte aber sehr bald aus.

Die Carbidmenge wurde erhöht und folgendes Verhältnis genommen: 40 g Kupferoxyd und 12 g Carbid. Hier setzte sich die Reaktion durch die ganze Masse fort. Es erklärt sich das dadurch, dass die Reduktion mehr auf Kosten des Calciums von statten geht, und daher eine grössere Wärmemenge frei wird, die zur Fortsetzung der Reaktion genügt. Es resultierte aber kein Regulus. Der Hauptsache nach war das reduzierte Kupfer nur zusammengesintert, und nur zum Teil war es zu kleinen Kügelchen zusammengeschmolzen, die sich aber nicht vereinigt hatten.

Auch hier konnte konstatiert werden, dass die Reaktion im Sinne von Gleichung 2a und 2b verläuft (konf. Reduktionsversuche mit Bleioxyd), d. h. auch hier tritt zuerst das Calcium in Aktion und dann erst der Kohlenstoff, nur dass hier durch die Heftigkeit der Reaktion auch die Verbrennung des Kohlenstoffes beschleunigt wird. Es wurden auch hier Versuche gemacht wie bei der Reduktion von Bleioxyd mit verschiedenen Carbidmengen, wobei die Erwärmung unterbrochen wurde, noch ehe der Reduktionsprozess ganz vollendet war. Es wurde auch hier eine Kohlenstoffausscheidung wahrgenommen, welche um so grösser war, je mehr Carbid angewandt worden war, nur war dieselbe geringer als beim entsprechenden Versuch mit Bleioxyd, was sich dadurch erklärt, dass die Reaktion viel heftiger ist und der Kohlenstoff sowohl durch den Sauerstoff des Oxydes, als auch den der Luft viel vollständiger verbrannt wird.

Je mehr Carbid genommen wurde, um so heftiger war die Reaktion.

Um die Reduktion möglichst quantitativ auszuführen, wurde auch hier geschmolzenes Chlorcalcium auf das Gemenge von Oxyd und Carbid gegossen. Hierbei war die Wärme des geschmolzenen Chlorcalciums (20 g) genügend, um bei Mengen von 10 g Kupferoxyd die Reaktion einzuleiten, und setzte sich dieselbe durch die ganze Masse fort. Das reduzierte Kupfer war verteilt in der ganzen Masse; um es zu vereinigen, wurde der Tiegel noch kurze Zeit in den auf helle Rotglut erhitzten Windofen gestellt.

Das Kupferoxyd enthielt 77,71 % Kupfer.

1. 10 g Kupferoxyd (= 7,771 g Cu) und 1,83 g Carbid.

Der Regulus wog **7,38** g; 6,6036 g wurden in Salpetersäure gelöst, das Kupfer aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, im Filtrat das Calcium durch Ammoniumoxalat abgeschieden und als CaO bestimmt. Es wurde erhalten

0,0033 g CaO = 0,0024 g Ca = 0,036 % Ca.

2. 10 g Kupferoxyd und 2 g Carbid.

Der Regulus wog **7,457** g. Die Schlacke enthielt noch fein verteilte Kupferteilchen. 5,5788 g vom Regulus ergaben

0,0028 g CaO = 0,0020 g Ca = 0,036 % Ca.

3. 10 g Kupferoyd und 2,5 g Carbid.

Die Schlacke enthielt nur Spuren Kupfer, also hat vollständige Reduktion stattgefunden. Der Regulus wog 7,75 g. 3,5686 g von demselben ergaben

$0,0022 \text{ g } CaO = 0,0016 \; Ca = 0,044 \% \; Ca.$

4. 10 g Kupferoxyd und 5 g Carbid.

Als hier das geschmolzene Chlorcalcium zugegossen wurde, vollzog sich die Reaktion so stürmisch, dass, trotzdem ein recht hoher Tiegel angewendet wurde, die Masse teilweise herausgeschleudert wurde. Als der Tiegel noch im Windofen erhitzt wurde, um eine Vereinigung des reduzierten Metalles herbeizuführen, so konnte dieses nur sehr unvollkommen erreicht werden, weil die Schlacke durch den Kohlenstoffgehalt sehr strengflüssig war. Der Regulus wog 2,5 g; 2,2697 g von demselben ergaben

$0,0039 \text{ g } CaO = 0,0028 \text{ g } Ca = 0,124 \% \; Ca.$

Es ist aus diesen Versuchen zu ersehen, dass im Gegensatz zu Tarugi die Reduktion schon vollständig ist, wenn ein Viertel vom Kupferoxyd Carbid angewendet wird. Nach Tarugi gelingt die vollständige Reduktion erst bei der fünffachen Menge Carbid. Bei den kleinen Mengen, mit denen er gearbeitet, und bei dem grossen Ueberschuss an Carbid, den er von vornherein genommen hat, musste er das Kupfer in fein verteiltem Zustande erhalten. Das reduzierte Metallpulver musste so von dem im Ueberschuss gebildeten Kalk und dem hierbei ausgeschiedenen Kohlenstoff umhüllt sein, dass es nicht zu einem Regulus zusammenschmelzen konnte. Tarugi giebt leider nicht an, wie er seine Versuche gemacht, ob er nach der Reaktion die Tiegel sofort aus dem Feuer herausgenommen oder sie noch weiter der Hitze ausgesetzt hat. In letzterem Fall würde, da im Tiegel immer noch Luft eingeschlossen ist, das fein verteilte Kupfer wieder verbrennen. Nur so kann ich mir seine niedrigen Resultate erklären.

Auch bei meinen Versuchen ist ein Verbrennen schon einmal reduzierten Kupfers nicht ausgeschlossen. Bei solchen Versuchen im kleinen lässt sich das nicht gut vermeiden, und wird man daher immer einen bedeutenden Ueberschuss an Carbid zur vollständigen Reduktion nötig haben. Bei Versuchen mit grösseren Mengen, wo die Berührung mit der Luft besser verhindert werden kann, werden die Resultate besser ausfallen und mit folgender Gleichung

$$5\,CuO + CaC_2 = CaO + 5\,Cu + 2\,CO_2$$

beinahe vollständig übereinstimmen.

Bei dem ersten Versuch, wo die dieser Gleichung entsprechende Menge Carbid angewandt wurde, war die Ausbeute 95,4 % von der vorhandenen Kupfermenge. Das Ausbringen war höher als bei dem entsprechenden Versuch bei Blei, weil, wie schon hervorgehoben wurde, dadurch, dass die Reaktion lebhafter ist, die Wirkung des Kohlenstoffes erhöht und der letztere nur in sehr geringer Menge ausgeschieden wird, ohne sofort zu reduzieren.

Tarugi und Warren haben beide Calciumlegierungen erhalten. Letzterer Forscher giebt leider nicht an, welche Carbidmengen er angewandt hat. Bei Tarugi erkläre ich mir den hohen Calciumgehalt des reduzierten Kupfers durch den grossen Ueberschuss an Carbid, den er angewandt, und die hohe Temperatur, bei welcher er die Reduktion vorgenommen hat. Da die Reduktion hauptsächlich durch das Calcium bewirkt wird, so ist auch die frei werdende Wärme eine so grosse, dass der sich bildende Kalk durch den Kohlenstoff des Carbides reduziert wird.

Bei meinen Versuchen hatte ich Chlorcalcium als Flussmittel benutzt, und sind die geringen Calciumgehalte der reduzierten Metallreguli wohl auf diesen Umstand zurückzuführen. Es wurden daher noch Versuche gemacht, bei denen ohne Rücksicht auf die Ausbeute der Calciumgehalt der erhaltenen Metallreguli bestimmt werden sollte. Es wurde hierbei jedes Mal noch, nachdem die Reaktion, welche durch Erwärmen im Windofen bis zur hellen Rotglut hervorgerufen wurde, sich abgespielt hatte, kurze Zeit erhitzt, um das reduzierte Metall möglichst zu vereinigen.

Oxyd und Carbid wurden in folgenden Verhältnissen gemengt:

1. 10 g Kupferoxyd und 1,83 g Carbid;
2. 10 g Kupferoxyd und 5,00 g Carbid;
3. 10 g Kupferoxyd und 10 g Carbid.

ad 1. 2,5870 g des reduzierten Metalles ergaben

$0,0036 \text{ g } CaO = 0,0026 \text{ g } Ca = 0,099 \% \; Ca.$



ad 2. 0,5529 g des reduzierten Metalles ergaben

0,0047 g CaO = 0,0034 g Ca = 0,607 % Ca.

ad 3. 0,7439 g des reduzierten Metalles ergaben

0,011 g CaO = 0,0079 g Ca = 1,066 % Ca.

Man sieht, dass bei diesen Versuchen ohne Chlorcalcium der Calciumgehalt weit grösser war, als bei dem entsprechenden Versuch mit diesem Flussmittel. Die Legierung, welche ich bei 3 erhielt, wurde längere Zeit in der Kälte mit Wasser behandelt, und letzteres mit Lackmuspapier geprüft. Rotes Lackmuspapier wurde in ganz geringem Maasse gebläut. Dieser Versuch bestätigt das Resultat von Tarugi, welcher Legierungen mit über 1 % Ca erhalten hat. Da er von vornherein mit einem grossen Ueberschuss an Carbid operiert hat, so musste er Kupfer mit einem grösseren Gehalt an Calcium erhalten. Die Darstellung von Calciumlegierungen auf diesem Wege wird aber dadurch sehr erschwert, dass durch den grossen Ueberschuss an Carbid, den man dabei anwenden muss, man die reduzierte Legierung immer fein verteilt und umgeben von Kalk und Kohle erhält, und eine Vereinigung zu einem Regulus immer schwieriger gelingt, je reicher an Calcium die Legierung ausfallen soll. Bei dem Versuch 3 habe ich erst nach wiederholten missglückten Versuchen einen kleinen Metallregulus erhalten können. Die Metallreguli, welche ich bei den Versuchen unter Anwendung von Chlorcalcium als Flussmittel erhalten habe, waren weich und liessen sich leicht bearbeiten. Ich habe das Kupfer zu ganz dünnen Blechen breit hämmern können. Bei den Versuchen ohne Chlorcalcium war das Kupfer auch nicht gerade spröde zu nennen. Ich weiss nicht, aus was für einem Material die Tiegel bestanden hatten, in denen Warren seine Versuche ausgeführt. Wenn dasselbe stark kieselsäurehaltig war, wie z. B. die Batterseatiegel, so ist es möglich, dass auch Silicium reduziert war, und dass die Legierungen infolgedessen so spröde waren.

b. Reduktionsversuche mit Kupferchlorid.

Die Reduktion des Kupferchlorides durch Calciumcarbid vollzieht sich viel stürmischer, als die Reduktion des Bleichlorides. Man braucht auch hier das Gemenge von Chlorid und Carbid nur mit der Flamme eines Streichholzes in Berührung zu bringen, um die Reaktion einzuleiten, welche dann explosionsartig unter Feuererscheinung sich fortsetzt.

Um zunächst die Wirkungsweise der Reaktion zu studieren, wurde folgender Versuch gemacht. Gemäss der Formel

$$CuCl_2 + CaC_2 = Cu + CaCl_2 + 2C$$

wurden 60 g Kupferchlorid mit 32,5 zerriebenem Carbid gemengt, in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet und von oben mit einem Streichholz angezündet. Die Reduktion war fast momentan beendet, und war die Reaktion so stürmisch, dass sehr viel von dem Reaktionsgemenge aus dem Tiegel hinausgeschleudert wurde. Am Boden des Tiegels befand sich nach dem Erkalten ein Kupferregulus von 5,11 g, das übrige reduzierte Kupfer war verteilt in der Masse. Die Tiegelränder waren bis oben hinan belegt mit zum grössten Teil ungeschmolzenem Kupfer. Auch in der aus Chlorcalcium und Kohlenstoff bestehenden Schlacke waren ausser Kupferkügelchen auch Metallteile, die nicht geschmolzen waren.

Um die Ausbeute quantitativ zu bestimmen, wurden wegen der Heftigkeit der Reaktion nur kleine Mengen zur Reduktion genommen. Die Versuche wurden in möglichst hohen Tiegeln ausgeführt, die aus demselben Material angefertigt waren, wie die oben erwähnten Zinnprobentiegel. Wurde die Reduktion in der Weise vorgenommen, dass man den Tiegel in Sand einbettete und die Masse mit dem Streichholz anzündete, so sprangen die Tiegel meist infolge des plötzlichen Erhitzens. Durch Hinzufügung eines anderen Körpers, wie z. B. Kalk, konnte man die Reaktion wohl träger machen, doch wurde dadurch der Reduktionsprozess beeinflusst und liess sich infolgedessen die Reduktion nicht so ausführen.

Besser gelangen die Versuche, wenn man die Reaktion herbeiführte, indem man den Tiegel vorsichtig im Windofen erwärmte. Die Reaktion vollzog sich weit unter Glühhitze, und trotzdem der Tiegel 12 cm hoch war, so war die Masse bis an den Deckel geschleudert worden. Die Tiegelwandung war inwendig ausser mit pulverförmigem Kupfer, teilweise auch mit einem Gemenge von Kupferchlorid und Carbid belegt, welches durch die Heftigkeit

der Reaktion hinaufgeschleudert worden war, noch ehe die Einwirkung begonnen hatte. Setzte man nun das Erhitzen weiter fort, so musste die Reaktion auch hier stattfinden, aber zu gleicher Zeit wurde schon reduziertes Kupfer oxydiert. Der Tiegel wurde deswegen, sofort nachdem die Reaktion stattgefunden hatte, aus dem Ofen genommen und der Inhalt desselben bei Luftabschluss mit Salzsäure behandelt. Hierbei musste das metallische Kupfer zurückbleiben, während Kupfer als Oxyd und Chlorverbindung in Lösung ging. In letzterer wurde nun das Kupfer maassanalytisch nach der Cyankaliummethode bestimmt. Folgende Resultate wurden erhalten:

1. 5 g Kupferchlorid (= 2,341 g *Cu*) und 2,71 g Carbid.

Gefunden wurden in der Lösung 0,435 g Kupfer. Das Chlorid enthielt 46,83 % *Cu*, daraus berechnet sich die reduzierte Kupfermenge zu 1,908 g.

2. 5 g Kupferchlorid (= 2,341 g *Cu*) und 3,00 g Carbid.

Gefunden wurden in der Lösung 0,705 g Kupfer, die reduzierte Kupfermenge betrug also 1,636 g.

3. 5 g Kupferchlorid (= 2,341 g *Cu*) und 4 g Carbid.

Gefunden in der Lösung 0,650 g Kupfer, es war also reduziert 1,891 g Kupfer.

Bei allen diesen Versuchen war das Carbid teilweise noch unzersetzt; je mehr Carbid genommen wurde, desto lebhafter war die Acetylenentwicklung, wenn die Säure hinzugegeben wurde, aber auch beim ersten Versuch war dieselbe nicht unbeträchtlich. Aus diesen Versuchen konnte jedenfalls kein Schluss über die Ausbeute gezogen werden, weil keine vollständige Einwirkung des Carbides auf das Chlorid stattfindet, da zu viel unangegriffene Reaktionsmasse an die Tiegelwandungen geschleudert wird. In folgender Weise habe ich bessere Resultate erzielen können.

Der Tiegel wurde wie vorhin vorsichtig erwärmt bis zur Reaktion und dann sofort, nachdem dieselbe vorüber, aus dem Ofen entfernt. Nachdem der Tiegel genügend abgekühlt, wurde die an den Wandungen und am Tiegeldeckel sitzende Masse mit einem eisernen Spatel abgekratzt und mit der Hauptmenge vereinigt. Dann wurde der Tiegel wieder in den Windofen gestellt, Chlorcalcium zugegeben, welches in derselben Weise entwässert war, wie es bei den Reduktionsversuchen mit Bleichlorid und Bleioxyd geschildert worden ist, und kurze Zeit bei heller Rotglut geschmolzen. Hierbei mussten auch die, anfangs nicht in die Thätigkeit getretenen, Carbidteilchen, zur Wirkung gelangen. Durch die Chlorcalciumschicht sollte die Oxydation schon reduzierten Kupfers verhindert werden. Es mussten wiederholte Versuche gemacht werden, da die Tiegel oft platzten.

Nachdem kurze Zeit geschmolzen worden war, wurden die Tiegel aus dem Ofen entfernt und der Inhalt nach dem Erkalten, wie bei den ersten Versuchen, mit Salzsäure bei Luftabschluss behandelt. Folgende Resultate wurden erhalten

1. 5 g Kupferchlorid und 2,71 g Carbid.

In der salzsauren Lösung wurden gefunden 0,250 g Kupfer, also waren reduziert 2,090 g *Cu*, d. h. 89,4 % von der gesamten Kupfermenge.

2. 5 g Kupferchlorid und 3 g Carbid.

In der Lösung wurden gefunden 0,225 g *Cu*, also waren reduziert 2,127 g *Cu*.

3. 5 g Kupferchlorid und 3,5 g Carbid.

Die Lösung enthielt 0,18 g Kupfer, also waren reduziert 2,161 g *Cu*. Höhere Ausbeuten habe ich durch Mehrzusatz von Carbid nicht erzielen können. Es liegt das an der Art der Reaktion, weil das Kupfer so fein verteilt ausfällt, und beim Zusammenschmelzen trotz der Chlorcalciumschicht immer wieder Teilchen oxydiert werden und dieses Kupfer natürlich auch in Salzsäure gelöst wird. Das Resultat 1 stimmt indessen annähernd mit der Reaktionsgleichung. Das Kupferchlorid war sorgfältig entwässert worden, und wurde in einem Exsikkator aufbewahrt, beim Wägen und Mischen mit dem Carbide war aber eine Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft bei den hygroskopischen Eigenschaften des Chlorides nicht zu vermeiden, und infolgedessen war immer mit geringen Carbidverlusten zu rechnen.

c) Reduktionsversuche mit Kupferchlorid und Kupferoxyd.

Bei der Reduktion des Kupferchlorides war die Reaktion so lebhaft, dass man eigentlich vermuten müsste, das reduzierte Metall in geschmolzenem Zustande zu erhalten. Wenn das-



selbe nun zum grössten Teil pulverförmig und ungeschmolzen ausfiel, so war daran nur die Kohlenstoffausscheidung schuld, die bei der Reaktion frei werdende Wärme hätte genügen müssen, um das Metall zu schmelzen. Jedes reduzierte Kupferteilchen war aber von vornherein so von Kohlenstoff umlagert, dass ein Zusammenschmelzen sehr erschwert war. Durch Hinzufügung des Oxydes musste die hinderliche Wirkung des Kohlenstoffes umgangen werden können.

Es wurden zunächst Versuche ohne Erwärmen ausgeführt, um die Stärke der Reaktion kennen zu lernen, die zu stande kommt, wenn man Chlorid und Oxyd gleichzeitig reduziert. Bei den entsprechenden Versuchen mit Bleichlorid und Bleioxyd wurde konstatiert, dass durch die Hinzufügung des Oxydes die Reaktion verlangsamt wird, daher wurde zunächst nur die Hälfte von der zur vollständigen Vernichtung des Kohlenstoffes unter Annahme der Kohlensäurebildung nötigen Menge Oxyd genommen und folgende Beschickung gewählt:

1. Kupferchlorid . . . . . . 60 g,
   Kupferoxyd . . . . . . 70 „
   Carbid . . . . 32,5 g.

Die Reaktion konnte wieder eingeleitet werden durch die Flamme eines Streichholzes und setzte sich dann mit einer ungeheuren Geschwindigkeit durch die ganze Masse fort, wobei durch die Heftigkeit der Reaktion die Masse teilweise aus dem Tiegel geschleudert wurde. Die Tiegelwandungen waren auch hier, wie bei der Reduktion des Chlorides allein, bedeckt mit Kupferkörnern. Die geschmolzene Schlacke von Chlorcalcium war infolge des starken Kohlenstoffgehaltes sehr strengflüssig. Der Regulus wog 42 g.

Die Stärke der Reaktion war nicht wesentlich durch den Zusatz von Oxyd verringert worden. Es war offenbar noch ein grosser Ueberschuss an Wärme vorhanden und die Reaktion noch viel zu heftig. Es wurde daher die Menge Kupferoxyd verdoppelt, so dass das Verhältnis von Chlorid, Oxyd und Carbid folgender Gleichung entsprach:

$$CuCl_2 + 4\,CuO + CaC_2 = 5\,Cu + CaCl_2 + 2\,CO_2 \tag{1}$$

und es wurde genommen:

2. Kupferchlorid . . . . . . 60 g,
   Kupferoxyd . . . . . . 143 „
   Carbid . . . . 32,5 g.

Die Reaktion wurde wieder eingeleitet durch die Flamme eines Streichholzes und war in ein paar Sekunden vollendet. Am Boden des Tiegels war das Metall zusammengeschmolzen unter einer gut geschmolzenen Schlacke. Die Reaktion war auch hier so lebhaft, dass die Masse teilweise aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde, auch waren die Tiegelwandungen mit reduziertem Kupfer bedeckt. Der Kohlenstoff war nicht vollständig zur Wirkung gelangt. Der Regulus wog 50 g.

Um nun die Ausbeute bei der Reduktion genauer zu bestimmen, so wurden mit geringeren Mengen in möglichst hohen Tiegeln Versuche ausgeführt. Alles Metall in einem Regulus zu vereinigen, war wohl möglich, nur musste nach der Reaktion länger geschmolzen werden, was auch nicht leicht ausführbar war. Wurde der Versuch, wie eben geschildert, ausgeführt, indem man das Reaktionsgemenge in einem Tiegel, der in Sand gebettet war, zur Entzündung brachte, so sprangen die Tiegel infolge der plötzlichen Erhitzung. Es wurde daher die Reaktion besser durch schwaches Erhitzen von aussen im Windofen, wie es bei der Reduktion des Chlorides geschildert, herbeigeführt.

Wurde der Tiegel sofort, nachdem die Reaktion sich vollzogen, aus dem Ofen entfernt und die reduzierte Kupfermenge indirekt bestimmt, indem man mit Salzsäure bei Luftabschluss digerierte, so wurden ähnlich niedrige Resultate erhalten, wie bei den entsprechenden Versuchen mit dem Chlorid allein.

1. 5 g Kupferchlorid (= 2,341 g *Cu*), 11,915 g Kupferoxyd (= 9,259 g *Cu*) und 2,71 g Carbid.

In der salzsauren Lösung wurde gefunden 2,835 g Kupfer, also waren reduziert 8,765 g Kupfer.

2. 5 g Kupferchlorid, 11,915 g Kupferoxyd und 3 g Carbid.

In der salzsauren Lösung wurden gefunden 2,370 g *Cu*, also waren reduziert 9,230 g *Cu*.

3. 5 g Kupferchlorid, 11,915 g Kupferoxyd und 3,5 g Carbid.

In der salzsauren Lösung wurden gefunden 0,650 g *Cu*, also waren reduziert 10,85 g.



Diese niedrigen Resultate erklären sich einerseits dadurch, dass das Carbid nicht vollständig zur Wirkung gelangt war, da teilweise die Masse vor der Reaktion in die Höhe geschleudert wurde — denn auch bei 1. entstand bei Behandeln mit Salzsäure Acetylenentwicklung , anderseits aber dadurch, dass die Reaktion auch hier ebenso verläuft, wie es bei der Reduktion von Chlorid und Oxyd des Bleies geschildert wurde, d. h. der bei der Reduktion des Chlorides frei werdende Kohlenstoff wirkt nur zum Teil bei seiner Ausscheidung aufs Oxyd ein, teilweise wird er aber ausgeschieden ohne zu reduzieren. Für die Reaktion gelten auch folgende Gleichungen:

(2a) $CuO + CaC_2 = Cu + CaO + C_2$,

(2b) $4 CuO + C_2 = 4 Cu + 2 CO_2$,

welche allerdings beim Kupfer noch in höherem Maasse als beim Blei zu Gleichung 1 zusammenfallen, zum Teil aber wird der Kohlenstoff ausgeschieden ohne zur Wirkung zu gelangen und kann erst bei weiterem Erwärmen im Sinne der Gleichung 2b wirken. Die soeben geschilderten Versuche, wo sofort nach der Reaktion das Erwärmen unterbrochen wurde, lieferten so niedrige Resultate, weil eben nicht aller Kohlenstoff zur Wirkung gelangte.

Wenn die Versuche ausgeführt würden, wie es zum zweitenmal mit den Chloriden allein geschah, d. h. indem man die Tiegel sofort, nachdem sich die Reaktion abgespielt, aus dem Ofen entfernte, das an den Rändern und am Deckel Haftende mit der Hauptmasse vereinte und dann noch kurze Zeit unter Chlorcalcium bei heller Rotglut erhitzte, so konnte man deutlich eine Nachwirkung bemerken, d. h. eine Blasenbildung in der geschmolzenen Schlacke, die auf die Wirkung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs zurückzuführen ist. Wenn dann nach dem Erkalten mit Salzsäure behandelt wurde, so wurden folgende Resultate erhalten:

1a. 5 g Kupferchlorid, 11,915 g Kupferoxyd und 2,71 g Carbid. In der salzsauren Lösung wurden gefunden 1,41 g Kupfer, also waren reduziert 10,190 g Kupfer.

2a. 5 g Kupferchlorid, 11,915 g Kupferoxyd und 3 g Carbid. In der salzsauren Lösung wurden gefunden 1,050 g *Cu*, also waren reduziert 10,55 g *Cu*.

3a. 5 g Kupferchlorid, 11,915 g Kupferoxyd und 3,5 g Carbid. In der salzsauren Lösung wurden gefunden 0,1875 g, also waren reduziert 11,4125 g *Cu*.

Bei 1a repräsentiert das Resultat 87,66 % der gesamten Kupfermenge, welches unter Berücksichtigung der schon bei Reduktion von Bleioxyd und Bleichlorid besprochenen Fehlerquellen die Richtigkeit der Formel 1 bestätigt.

d) Reduktionsversuche mit Kupferchlorid und anderen Oxyden als Kupferoxyd.

Der Kohlenstoff, welcher bei der Reduktion des Kupferchlorides frei wird, muss viel intensiver wirken, als es sonst Kohlenstoff thut, und es lässt sich denken, dass derselbe auch Metalle der schwerer zu reduzierenden Oxyde leicht eliminiert unter gleichzeitiger Bildung einer Legierung des Kupfers mit dem betreffenden Metall. Es wurden verschiedene derartige Legierungsversuche gemacht mit dem Zwecke, dadurch die Art und Weise der reduzierenden Wirkung des Calciumcarbides näher kennen zu lernen.

Kupfer und Zink. Es wurden Kupferchlorid, Zinkoxyd und Carbid in folgendem Verhältnis angewendet:

Kupferchlorid	5 g,
Zinkoxyd	5 „
Carbid	3 „

Damit die Reaktion bei möglichst hoher Temperatur verlief, wurde das Gemenge in den zur Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen. Geschah dieses auf einmal, so war die Reaktion so heftig, dass sehr viel vom Reaktionsgemenge aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde, daher wurde das Gemenge in kleinen Portionen eingetragen und schliesslich unter einer Decke von Chlorcalcium zusammengeschmolzen. Der Regulus wog 2,3 g, doch enthielt die Schlacke noch Kügelchen, die sich nicht mit dem Regulus vereinigt hatten, da die Schlacke infolge des starken Kohlenstoffgehalts sehr strengflüssig war. Bei der Reduktion des Kupferchlorides wirkt der Kohlenstoff besonders lebhaft auf das Zinkoxyd ein. Nun ist aber an und für sich die Reduktion des Zinkoxydes durch Kohlenstoff eine träge und langsame, während die Reduktion des Kupferchlorides mit ungeheurer Schnelligkeit vor sich geht. Während bei der Reduktion

von Kupferchlorid und Kupferoxyd der grösste Teil des Oxydes gleichzeitig mit dem Chlorid reduziert wurde, so kommt hier die verschiedene Wirkungsweise des Calciums und des Kohlenstoffes besonders zur Geltung, und es wird das Zinkoxyd nur unvollkommen zur selben Zeit wie das Kupferchlorid reduziert. Der Kohlenstoff aber, welcher sich ausgeschieden hat, ohne gleichzeitig mit dem Calcium zur Wirkung zu gelangen, wird dann bei der Temperatur, bei welcher die Reduktion ausgeführt wurde, nicht mehr reduzierend wirken können. Man wird dann die Temperatur so weit steigern müssen, wie es zur Reduktion von Zinkoxyd durch Kohlenstoff sonst erforderlich ist, da der ausgeschiedene Kohlenstoff keine stärkere reduzierende Kraft hat, als gewöhnlicher Kohlenstoff in den üblichen Formen. Der Regulus enthielt:

Cu	86,40 %,
Zn	13,48 „
Ca	0,041 %.

Man sieht aus diesen Resultaten, dass die Reduktion des Zinkes nur unvollständig war. In Wirklichkeit ist mehr Zink reduziert, aber gleichzeitig wieder verbrannt worden. Die erhaltene Legierung war weich und liess sich leicht hämmern.

Wenn so viel Kupferoxyd hinzugefügt wurde, dass aller Kohlenstoff an Sauerstoff gebunden werden konnte, so nahm man deutlich war, wenn man, nachdem sich die Reaktion abgespielt hatte, Chlorcalcium als Flussmittel zugab, dass noch viel Kohlenstoff übrig war. Es stiegen immerfort Kohlenteilchen aus der geschmolzenen Masse hervor, welche an der Oberfläche verbrannten. Es deutet das darauf hin, dass der niedrige Zinkgehalt der oben erhaltenen Legierung nicht allein durch Verbrennen schon reduzierten Zinks zu erklären, sondern auch auf die Gründe zurückzuführen ist, die oben besprochen wurden.

Kupfer und Zinn. Es wurde folgende Beschickung angewandt:

Kupferchlorid	5 g,
Zinnoxyd (dasselbe enthielt 77,06 % *Sn*)	11,65 g,
Carbid	2,71 „

Das Reaktionsgemenge wurde in den bis zur hellen Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen. Es konnte auch hier bemerkt werden, dass die Reduktion des Zinnoxydes durch den Kohlenstoff nur zum Teil gleichzeitig mit der Reduktion des Kupferchlorides durch das Calcium sich vollzieht, und dass nach der Hauptreaktion, welche fast momentan sich abspielte, noch längere Zeit eine Nachwirkung auf Kosten des ausgeschiedenen Kohlenstoffs stattfand. In der aus Chlorcalcium (dieses Flussmittel wurde zugegeben, nachdem die Hauptreaktion vorüber war) bestehenden Schlacke stiegen Kohlensäurebläschen in die Höhe. Der Regulus wog 7,25 g, die Schlacke enthielt noch Kügelchen. Das Zinnoxyd war nicht alles reduziert. Während der langsamen Einwirkung des ausgeschiedenen Kohlenstoffes auf das Oxyd muss letzterer auch durch die Luft zum Teil verbrannt sein. Es hatte aber jedenfalls eine viel intensivere Einwirkung des Kohlenstoffes während der Reduktion des Kupferchlorides stattgefunden, als beim entsprechenden Versuch mit Zinkoxyd. Der Regulus war zinnweiss. Die Analyse ergab:

Sn	74,84 %,
Cu	24,47 „
Ca	0,037 %.

Kupfer und Mangan. Wenn Kupferchlorid und Manganoxydoxydul mit Carbid erwärmt wurden, so war die Reaktion eine lebhafte, aber die Reduktion des Mangans durch den Kohlenstoff während der Reduktion des Kupferchlorides schien nur in sehr geringem Maasse stattzufinden, und es wurde bei den Versuchen immer eine so kohlenstoffreiche Schlacke erhalten, dass die Vereinigung zu einem Regulus sehr erschwert wurde und auch sehr viel schon reduziertes Mangan wieder verbrannte. Es wurde daher Kupferoxyd ausser dem Chloride zugesetzt, um den Kohlenstoff zu vernichten, und folgende Beschickung genommen:

Kupferchlorid	5 g,
Manganoxyduloxyd	5 „
Kupferoxyd	5 „
Carbid	3 „

Es war auch in diesem Fall viel Kohlenstoff bei der Reaktion ausgeschieden worden. Es wurde aber durch Zusammenschmelzen unter Chlorcalcium ein Regulus erhalten von 5,87 g, und noch Kügelchen in der Schlacke. Die Legierung war sehr fest und hart, konnte aber auf dem Amboss mit einem schweren Hammer in der Kälte zu einem Blech verarbeitet werden,

ohne dass dasselbe Risse bekam. Der Regulus wurde analysiert und enthielt:

Cu	91,02 %
Mn	8,88 „
Ca	spurenhaft.

Es wurden ferner noch Versuche gemacht mit Kupferchlorid und anderen Oxyden. Wenn das Oxyd schwer durch Kohlenstoff zu reduzieren war, so waren die Resultate auch schlechte, war es dagegen leicht zu reduzieren, wie z. B. das Nickeloxydul, so gelang die Reduktion mit dem Kupferchlorid zusammen recht vollkommen.

Fröhlich hat auf der Pariser Weltausstellung auch eine Legierung von Kupfer und Aluminium ausgestellt, welche in dieser Weise durch gleichzeitige Reduktion von Kupferchlorid und Aluminiumoxyd dargestellt worden sein soll.

Ich habe wiederholte Versuche darüber angestellt, es ist mir aber nicht gelungen, in dieser Weise eine Aluminiumbronze darzustellen. Die reduzierende Kraft des Kohlenstoffes, welcher gleichzeitig mit dem Calcium zur Wirkung gelangt, scheint wohl so stark zu sein, dass das Aluminiumoxyd teilweise reduziert wird, die geringen Mengen Aluminium, welche wirklich eliminiert werden, verbrennen aber wieder zum grössten Teil, so dass die erhaltenen Reguli nur Spuren Aluminium enthielten. Die vorhin besprochene Kohlenstoffausscheidung war auch bei den Versuchen eine so starke, dass es sehr schwer war, das reduzierte Metall zu einem Regulus zu vereinigen.

Nachdem wir uns beim Blei und Kupfer länger aufgehalten haben, um das für die Reduktion im allgemeinen Wesentliche kennen zu lernen, gehen wir jetzt zu den anderen Metallen über.

Silber.

Es wurde nur die Reduktion des Chlorsilbers untersucht. 100 g Silberchlorid wurden mit 25,3 g fein zerriebenem Carbid gemengt und in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet. Die Reaktion konnte sehr leicht durch die Flamme eines Streichholzes herbeigeführt werden. Die Reduktion war in ein paar Sekunden vollendet und es fand sich am Boden des Tiegels nach dem Erkalten ein schön geschmolzener Silberregulus von 55 g. In der Schlacke waren noch kleine Silberreguli verteilt, welche, so gut es ging, gesammelt und gewogen wurden. Sie repräsentierten ein Gewicht von 6 g.

Die Reaktion ist nicht so stürmisch, als bei der Reduktion des Kupferchlorides, doch ist sie auch sehr lebhaft und liegen die Verhältnisse hier sehr viel günstiger, weil das Silber vollständig in geschmolzenem Zustande erhalten wird, während bei der Reduktion des Kupferchlorides nur ein kleiner Teil des reduzierten Metalles geschmolzen war. Das Silber war beinahe calciumfrei. 7,5157 g ergaben

$$0{,}0010 \text{ g } CaO = 0{,}0007 \text{ g } Ca = 0{,}009\,\%\ Ca.$$

Es eignet sich die Reduktion durch Calciumcarbid sehr zur Verarbeitung von Chlorsilberrückständen, wie man aus dem soeben Ausgeführten ersehen kann, denn wendet man das Carbid in geringem Ueberschuss an und erhitzt noch kurze Zeit bei Silberschmelzhitze, nachdem man die Reduktion in der Weise ausgeführt hat, wie es eben geschildert worden, so kann man leicht alles Silber zu einem Regulus vereinigt erhalten. Der Kohlenstoff ist bei der Reduktion des Chlorsilbers durchaus nicht so hinderlich, wie bei der Reduktion anderer Chloride. Es ist das wohl auf die leichte Schmelzbarkeit des Chlorsilbers und darauf zurückzuführen, dass im Vergleich mit andern Chloriden zur Reduktion nur wenig Carbid erforderlich ist. Und so erscheint es überflüssig, noch Bleioxyd hinzuzufügen, um den Kohlenstoff zu vernichten und das Silber aufzufangen, wie Neumann es vorschlägt, zumal da durch das dabei erforderliche Abtreiben des Bleies die Reduktion durch Calciumcarbid recht umständlich gemacht wird.

Zink.

Zinkoxyd. 10 g Zinkoxyd wurden, mit 1,80 g Carbid vermengt, in einen Tiegel geschüttet und im Windofen erhitzt. Bei dunkler Rotglut schien noch keine Einwirkung stattzufinden, erst bei heller Rotglut konnte man Zinkdämpfe im Tiegel in die Höhe steigen sehen, welche beim Austritt aus dem Tiegel mit weisser Flamme verbrannten. Die Reaktion ist sehr träge und langsam. Es scheint nur das Calcium als Reduktionsfaktor in Frage zu kommen, während der Kohlenstoff sich ausscheidet, ohne zu reduzieren.



Zinkchlorid. 20 g Zinkchlorid mit 10,68 g Carbid vermengt wurden in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet. Die Reaktion konnte leicht durch die Flamme eines Streichholzes eingeleitet werden und setzte sich mit grosser Schnelligkeit unter Feuererscheinung durch die ganze Masse fort. Die Reaktion war aber schwächer als bei der Reduktion des Bleichlorides. Das reduzierte Zink war aber nicht geschmolzen, sondern befand sich schwammförmig und pulverförmig in der aus Kohle und Calciumchlorid bestehenden Schlacke. Auch, wenn der Versuch unter Erwärmen ausgeführt wurde, konnte kein Regulus erhalten werden, und das fein verteilte Zink verbrannte zum grössten Teil. Quantitative Messungen wurden infolgedessen nicht ausgeführt.

Zinkchlorid und Zinkoxyd. Da die Reaktion bei der Reduktion des Chlorides eine sehr heftige war, so konnte man vermuten, dass, wenn man Zinkoxyd zusetzte, durch den bei der Calciumchloridbildung frei werdenden Kohlenstoff das Oxyd reduziert würde. Es wurden genommen:

Zinkchlorid	5 g,
Zinkoxyd	14,495 g,
Carbid	2,67 g.

Der Versuch wurde im Windofen in derselben Weise wie bei der Reduktion von Kupferchlorid und Zinkoxyd ausgeführt. Auch hier wurde das Zinkoxyd zum Teil reduziert. Als man aber die Masse nach der Reaktion mit verdünnter Salzsäure behandelte, hinterblieb noch viel Kohlenstoff. Auch bei diesem Versuch konnte kein Zinkregulus erhalten werden. Das reduzierte Zink war nirgends zusammengeschmolzen.

Es wurden auch hier Legierungsversuche gemacht, indem anstatt des Oxydes des Zinks ein leichter reduzierbares Oxyd gewählt wurde.

Zink und Kupfer. Es wurde, zunächst um die Stärke der Reaktion kennen zu lernen, ein Versuch ohne Erwärmen in derselben Weise ausgeführt, wie es bei den früheren Versuchen schon geschildert wurde. Die Beschickung war:

Zinkchlorid	20 g,
Kupferoxyd	46,68 g,
Carbid	10,68 g.

Die Reaktion wurde durch ein Streichholz eingeleitet und setzte sich sehr schnell unter Feuererscheinung durch die ganze Masse fort. Die Masse war aber nicht zusammengeschmolzen und es war noch viel Kohlenstoff übrig, welcher nicht zur Verbrennung gelangt war. Das reduzierte Metallgemisch war teilweise als Pulver, teilweise auch zu kleinen Kügelchen von gelber Farbe zusammengeschmolzen, in der Masse verteilt. Aus diesem Versuch war zu ersehen, dass zur vollständigeren Reduktion Erwärmung erforderlich war. Die Reaktion war bedeutend schwächer als bei der gleichzeitigen Reduktion von Kupferchlorid und Kupferoxyd. Es wurden daher Reduktionsversuche gemacht mit kleineren Mengen unter Erwärmen. Es wurde angewandt:

Zinkchlorid	5 g,
Kupferoxyd	11,67 g,
Carbid	2,67 „

Der Tiegel wurde allmählich im Windofen bis zur Reaktion erhitzt, welche unter Glühhitze eintrat, und es wurde dann unter Zugabe von Chlorcalcium bei heller Rotglühhitze kurze Zeit geschmolzen.

Während bei der Reduktion von Kupferchlorid und Zinkoxyd die Reduktion des letzteren recht unvollständig war, so gelingt bei der Kombination von Zinkchlorid und Kupferoxyd die Isolierung des Zinks ziemlich vollkommen. Das Zinkchlorid lässt sich an und für sich leicht durch das Calciumcarbid reduzieren, namentlich scheint die Reaktion leichter einzuleiten zu sein, als bei der Reduktion des Kupferoxydes. Infolgedessen wird auch bei der Reduktion von Zinkchlorid und Kupferoxyd das Zink zuerst reduziert werden, und der frei werdende Kohlenstoff gelangt dabei recht vollständig (beim Erwärmen) durch das Kupferoxyd zur Verbrennung, da das letztere leicht durch Kohlenstoff zu reduzieren ist. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Reduktion des Zinkchlorides durch Calcium und bei der des Kupferoxydes durch Kohlenstoff liegen nicht so weit auseinander, und kann daher die Reduktion beider besser Hand in Hand gehen, als die des Kupferchlorides und Zinkoxydes. So wird hier bei der Hauptreaktion, d. h. während der Zersetzung des Carbides, ähnlich wie bei der Reduktion von Kupferchlorid und Kupferoxyd, der grösste Teil des Kohlenstoffes vernichtet werden. Es findet aber auch hier eine Nachwirkung statt, eine auf die Hauptreaktion folgende langsame

Reduktion durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff, was konstatiert wurde, als noch unter Chlorcalcium das reduzierte Legierungsgemisch zusammengeschmolzen wurde (Aufsteigen von Kohlensäurebläschen). Diese Nachwirkung war aber merkbarer und dauerte länger, als es bei der Reduktion von Kupferchlorid und Kupferoxyd der Fall war.

Der Regulus wog 9,2 g. Die Analyse desselben ergab:

Cu	85,81 % ,
Zn	13,47 „
Ca	0,035 %.

Die Legierung war weich, von dunkelgelber Farbe. An der Luft war sie beständig. Zur Beurteilung der Ausbeute sei noch darauf hingewiesen, dass bei den hoch hygroskopischen Eigenschaften des Zinkchlorides die Verluste durch Zersetzung des Carbides recht bedeutend sein mussten, anderseits wird auch hier Zink wieder verbrannt sein. Schliesslich ist noch die Flüchtigkeit des Zinkchlorides zu berücksichtigen.

Zink, Kupfer und Nickel. Es wurde ferner ein Versuch gemacht, Neusilber durch direkte Reduktion darzustellen, indem man einen Teil des Kupferoxydes durch Nickeloxydul ersetzte. Es wurde genommen:

Zinkchlorid	5 g,
Kupferoxyd	8 „
Nickeloxydul	2 „
Carbid	3 „

Die Reduktion gelang leicht in derselben Weise, wie es eben für Zinkchlorid und Kupferchlorid allein geschildert wurde. Der Regulus wog 8,5 g, ausserdem enthielt die Schlacke noch Kügelchen.

Die Farbe war silberähnlich mit einem Stich ins Gelbe. Wurde die Menge Nickeloxydul erhöht, so war die Farbe der erhaltenen Legierung sehr schön weiss.

Quecksilber.

Quecksilberoxyd. Wenn man 2 g Oxyd und 0,134 g Carbid gemengt im einseitig geschlossenen Röhrchen durch die Bunsenflamme erhitzte, so konnte keine charakterische Reaktion bemerkt werden. Wohl bekam man einen Metallspiegel, derselbe konnte aber auch durch Zersetzung des Oxydes infolge des Glühens hervorgerufen sein.

Wurde aber die Carbidmenge verdoppelt, so konnte man deutlich sehen, dass die Reaktion, wenn sie durch Erhitzen an einer Stelle eingeleitet worden war, von selbst unter ganz gelindem Glühen sich weiter fortpflanzte, sehr bald aber infolge der Aussenkühlung durch die Luft aufhörte.

Quecksilberchlorür. 2 g Kalomel wurden, mit 0,3 g Carbid vermengt, im einseitig geschlossenen Röhrchen erhitzt. Die Reaktion begann schon bei gelindem Erwärmen und setzte sich unter Glüherscheinung langsam durch die ganze Masse fort. Die Wärme-Entwicklung war aber hierbei so schwach, dass das reduzierte Quecksilber zum grössten Teil in der Schlacke zurückblieb, während nur wenig Quecksilber als Metallspiegel an der Wand des Röhrchens sass.

Wurde das Chlorür gleichzeitig mit dem Oxyde reduziert, wobei von letzterem so viel genommen wurde, als zur Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure nötig war, so setzte sich die Reaktion, wenn sie an einer Stelle eingeleitet war, ohne Erwärmen nicht weiter fort. Es musste hierzu die Carbidmenge erhöht werden.

Zinn.

Zinnoxyd. Das zu den Versuchen benutzte Oxyd enthielt 77,06 % *Sn*. Die Reaktion bei der Reduktion ist eine sehr träge, und es ist die Reduktion bei dunkler Rotglut noch recht unvollständig. Eine Wärme-Entwicklung, wie bei der Reduktion des Kupferoxydes und Bleioxydes, konnte nicht bemerkt werden. Die Reaktion bestand nur in einem ruhigen Glühen.

Zur quantitativen Bestimmung der Ausbeute wurden 10 g Zinnoxyd mit 1,97 g Carbid vermengt, im Windofen eine Stunde lang bei heller Rotglut erhitzt. Dann wurde Chlorcalcium zugegeben und kurze Zeit geschmolzen, um das Zinn zu einem Regulus zu vereinigen. Der Regulus wog 5,5 g, die Schlacke enthielt noch einige kleine Kügelchen. Die geringe Ausbeute erklärt sich dadurch, dass das Zinnoxyd so schwer durch Kohlenstoff reduzierbar ist. Es wird viel Kohlenstoff ausgeschieden, welcher nicht gleichzeitig mit dem Calcium zur Wirkung gelangt und Zeit und höhere Temperatur braucht,

um das Oxyd zu reduzieren. Sowohl der Kohlenstoff als das Carbid selbst werden bei der Trägheit der Reaktion auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, die im Tiegel eingeschlossen ist, in ganz anderem Maasse zur Verbrennung gelangen, als dieses bei Reduktion von Kupferoxyd der Fall war. Wurde das Chlorcalcium gleich am Anfang bei der Reduktion zugegeben, so konnte man 20 Minuten lang eine Gasentwicklung bemerken. Nach 30 Minuten war keine Reaktion mehr wahrzunehmen. An der Oberfläche der leichtflüssigen Chlorcalciumschicht schwamm indessen eine Menge Kohlenstoff, welcher im Chlorcalcium, nachdem er bei Bildung des Kalkes ausgeschieden worden war, in die Höhe gestiegen war, ohne durch das Zinnoxyd zur Verbrennung gelangt zu sein, und erst an der Oberfläche durch die Luft verbrannt wurde. Die Ausbeute war dementsprechend eine sehr geringe. Der vorhin erhaltene Regulus wurde auf Calcium untersucht. Er enthielt **0,041** % *Ca*.

Es wurde noch ein Versuch gemacht, bei welchem der Zusatz des Chlorcalciums am Schluss fortgelassen wurde. Der hierbei erhaltene Regulus enthielt **0,031** % *Ca*.

Zinnchlorür. 20 g Zinnchlorür wurden mit 7,82 g Carbid in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet und durch die Flamme eines Streichholzes die Reaktion eingeleitet. Die Reaktion setzte sich unter Feuererscheinung sehr schnell durch das Reaktionsgemenge fort.

Als nach dem Erkalten der Tiegel zerschlagen wurde, fanden sich in der Schlacke keine Zinnkügelchen. Das reduzierte Metall war in Pulverform in der Schlacke verteilt. Es wurden Versuche unter Erwärmen gemacht. Hierbei gelang es, nur einen ganz kleinen Teil des reduzierten Metalles zu einem Regulus zu vereinigen.

Zinnchlorür und Zinnoxyd. Es wurde folgende Beschickung genommen:

Zinnchlorür	5 g,
Zinnoxyd	7,25 g,
Carbid	2,5 g.

Das Gemenge wurde in einen zur hellen Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen. Es trat sofort eine Reaktion ein unter lebhaftem Aufleuchten, und dann glühte die Masse ruhig weiter fort ohne zusammenzuschmelzen. Der bei der Reduktion des Chlorürs zur Wirkung kommende Kohlenstoff war wieder nur zum Teil gleichzeitig mit dem Calcium auf Kosten des Sauerstoffs des Oxydes verbrannt worden, zum Teil hatte er sich ausgeschieden und wirkte langsam weiter. Nach 30 Minuten war der Tiegelinhalt sehr zusammengeschrumpft. Es wurde noch kurze Zeit unter Chlorcalcium geschmolzen und dann der Tiegel aus dem Ofen entfernt. Der Regulus wog **7,5** g. Er enthielt **0,034** % *Ca*.

Es wurden ferner Versuche gemacht mit Zinnchlorür und Kupferoxyd. Die Reduktion ging viel leichter und eleganter von statten, als mit Kupferchlorid und Zinnoxyd. Die Gründe dafür sind dieselben, welche schon bei Reduktion von Zinkchlorid und Kupferoxyd erörtert wurden, d. h. die Reaktionen bei der Reduktion des Zinnchlorürs durch Calcium, und bei der des Kupferoxydes durch Kohlenstoff passen besser zusammen als es der Fall ist, wenn man das Chlorid von Kupfer und das Oxyd von Zinn nimmt.

Zunächst wurde wieder ein Versuch ohne Erwärmen gemacht und genommen:

Zinnchlorür	20 g,
Kupferoxyd	35,40 g,
Carbid	7,84 „

Die Entzündung konnte durch ein Streichholz leicht herbeigeführt werden. Die Reaktion war recht heftig. Doch konnte kein zusammenhängender Regulus erhalten werden, und war das reduzierte Legierungsgemisch nur zum Teil zu kleinen Kügelchen geschmolzen in der Masse verteilt. Es war wohl zum vollständigen Zusammenschmelzen noch zu viel Kohlenstoff ausgeschieden (wenngleich auch die Wirkung des Kohlenstoffes eine vollständigere zu sein schien, als bei dem entsprechenden Versuch mit Zinkchlorid und Kupferoxyd). Es wurde ferner ein Versuch ausgeführt, bei welchem ein Gemenge von

Zinnchlorür	5 g,
Kupferoxyd	8,35 g,
Carbid	1,96 „

im Windofen allmählich bis zur Reaktion erhitzt und dann unter Zugabe von Chlorcalcium die Temperatur noch kurze Zeit bei heller Rotglut gehalten wurde, um die Wirkung des Kohlen-

stoffes zu vervollständigen und die zur Reduktion gelangte Legierung zusammenzuschmelzen. Der Regulus enthielt 21,60 % *Sn* und 0,05 % *Ca*. Hiernach ist auch das Zinn nicht ganz in demselben Verhältnis reduziert worden, in welchem es zugegeben wurde, es kommt dieses wohl daher, dass das Zinnchlorür teilweise noch vor der Reaktion sich verflüchtigt hat, dann mag aber auch vielleicht teilweise das Calcium des Carbides durch den Sauerstoff des Oxydes zur Oxydation gelangt und infolgedessen nicht alles Zinnchlorür reduziert worden sein.

Arsen.

Es wurde nur die arsenige Säure der Untersuchung unterzogen. Wenn man ein Gemenge von gleichen Teilen Carbid und arseniger Säure im einseitig geschlossenen Röhrchen mit der Bunsenflamme erhitzte, so wurde das Arsen isoliert und setzte sich als Metallspiegel an der Glaswand an. Die Reaktion setzte sich von selbst nicht weiter fort, wenn man dieselbe an einer Stelle einleitete, und schien Erhitzen auf dunkle Rotglut zur Reduktion erforderlich zu sein.

(Schluss folgt.)

REPERTORIUM.

AKKUMULATOREN.

Engl. Pat. Nr. 1844 vom 23. Dezember 1899; L. Champagne. **Akkumulatorenplatten.** Eine Platte ist von Hohlräumen gitterförmig durchsetzt, die nach innen einen grösseren Durchmesser haben als an der Aussenfläche der Platte;

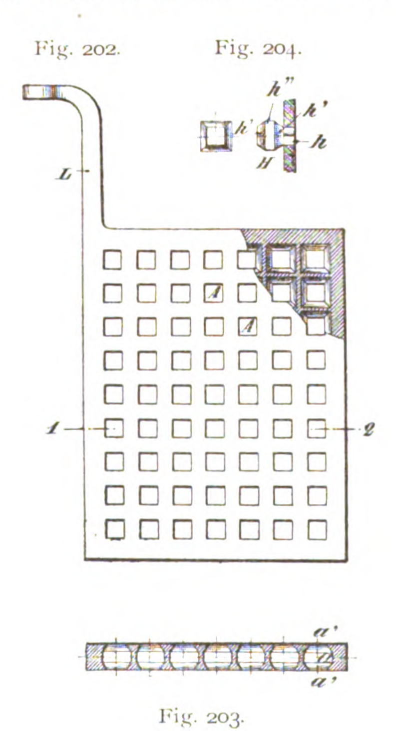


Fig. 202. Fig. 204. Fig. 203.

dadurch soll das Herausfallen der Masse vermieden werden. Die Besonderheit liegt in der Herstellung aus einem Guss. Die Form wird folgendermaassen hergestellt. Auf einen Metallblock ist eine Kupferplatte montiert mit so viel Löchern, als die Platte Hohlräume haben soll; darauf eine zweite von der Dicke der zu giessenden Platte, dem entsprechenden Ausschnitt für die Platte und einer Rinne für die Polstücke, darüber endlich eine Asbestfütterung und ein weiterer Block mit Oeffnung für das Eingiessen der Schmelze. Der Hohlraum für die Platte ist nun von Kalkstücken *H* durchsetzt, deren Form ein Durchschnitt veranschaulicht: Der Stiel *h* wird in die Löcher der Kupferplatte eingesetzt (Fig. 202 und 204), das Stück *h*" befindet sich zwischen den Wänden der Form. Nach dem Guss werden die Kalkstücke mit Säure entfernt, und die Platte hat nun Hohlräume von der Form des Kalkstückes *H*, wie der Durchschnitt durch einen Teil der Platte von oben (Fig. 203) zeigt. Teure Platten! E.

Erhard Goller, Engl. Pat. Nr. 5099 vom 6. Januar 1900. **Akkumulatorenplatten** in Gitterform. E.

W. W. Hanscom und A. Hough, Engl. Pat. Nr. 20986 vom 6. Januar 1900. **Akkumulatorenplatten.** Die aktive Masse wird mittels eines ausführlich beschriebenen Apparates in Cylinder gepresst, die der Länge nach mehrfach durchbohrt sind, um die Oberfläche zu vergrössern. Die Cylinder werden in geeigneter Weise am Rande (d. h. dem Mantel des Cylinders) zu metallischem Blei reduziert, dann nebeneinander angeordnet und durch Zwischengiessen von Blei zu einer Platte verbunden. Die aktive Masse ist hier nicht von dem Bleirahmen bedeckt und ihre Oberfläche durch die Durchbohrungen vergrössert. E.

Marcel Wuillot, Engl. Pat. Nr. 23728 vom 30. Dezember 1899. Die Oberfläche von beliebig gestalteten **Akkumulatorenplatten** wird mit einem Sandstrahlgebläse gereinigt und vergrössert. E.

P. E. Racet (Paris), Engl. Pat. Nr. 21329 (1899). Fahrzeuge, welche durch von einem

Akkumulatorenstrom betriebene Elektromotoren fortbewegt werden, sind abhängig von Ladestationen, da der Akkumulatorenstrom nicht lange vorhält. Diesem Uebelstande soll dadurch abgeholfen werden, dass ein mitgeführter kleiner, durch Petroleum, Spiritus oder dergl. gespeister Motor mittels einer angekuppelten kleinen Dynamomaschine in den Ruhezeiten die Akkumulatorenbatterie wieder ladet. E.

ELEMENTE.

Die verschiedenen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der Clark-Zelle. H. S. Carhart. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 37—39 (1901). Die Arbeit enthält eine kurze Uebersicht über die bisherigen Bestimmungen. Verf. hat mit Guthe zusammen eine Anzahl Bestimmungen mit Hilfe eines einfachen, von ihnen konstruierten Elektrodynamometers gemacht, deren Mittelwert für 15° 1,4333 Volt ergab, doch schreibt Verf. selbst diesem Wert keine zu grosse Sicherheit zu. — Bekanntlich sind die von Rohland und Griffiths gemachten Bestimmungen des mechanischen Wärme-Aequivalents etwas verschieden; dies würde durch einen Fehler in der E. M. K. der Clark um 1 ‰ erklärt sein. Ein Wert von 1,43325 statt 1,4342 würde den Unterschied erklären. Betrachtet man folgende Zusammenstellung, so muss man schliessen, dass die E. M. K. des Clark näher bei 1,433 als bei 1,434 Volt liegt (für 15°).

Clark, 1872 . . .	Absolute Methode	1,4378
Carhart, 1882 . .	Silbervoltameter .	1,4329
Rayleigh, 1884 . .	Absolut	1,4345
Ettingshausen, 1884	Silbervoltameter .	1,434
Glazebrook u. Skinner, 1892	„ .	1,4344
Kahle, 1896 . . .	Absolut	1,4322
Jäger u. Kahle, 1898	Silbervoltameter .	1,4328
„ „ „ 1899	„ .	1,4329
Carhart u. Gathe, 1899	Absolut	1,4333

H. D.

GALVANOTECHNIK.

Die Galvanoplattierung des Aluminiums ist bekanntlich mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Man erhält z. B. beim Vergolden in gewissen Bädern wohl einen sehr schönen Belag, der sich aber meist leicht wieder ablösen lässt. Von Cowper-Coles (Jahrb. d. Elektrochemie **3**, 243) ist das sogar zur Herstellung von Blattmetall verwertet worden. Eine brauchbare Vorschrift zum Verkupfern hat Margot (ebenda **3**, 251) gegeben. Auch Oppermanns Verfahren (ebenda **2**, 201) zum Versilbern u. s. w. soll gute Resultate ergeben. Zufriedenstellende Erfolge haben auch Lanseigne und Le Blanc (Journ. de pharm. et de chim. **9**, 77) erzielt, meist mit natriumphosphathaltigen Cyanidbädern. Weil und Levy (diese Zeitschr. **5**, 141) haben Zusatz von Brenzkatechin u. s. w. oder Oxalsäure empfohlen, Weil, Quintaine und Lepsch (ebenda **5**, 143) Zusatz von Zucker zu den gewöhnlichen Bädern, Nauhardt (ebenda **5**, 425) Zusatz von Alkaliphosphat bei der Versilberung im Cyanidbade. Nach Mies (ebenda **7**, 252) gelingt das Plattieren in den gewöhnlichen Bädern nach Behandlung des Aluminiums mit einer Na_3PO_4 und $MgSO_4$ enthaltenden, mit Schwefelsäure angesäuerten, also auch freie Phosphorsäure (siehe weiter unten) enthaltenden Lösung. Ryan, der sich schon früher mit der Herstellung von Ueberzügen auf Aluminium beschäftigt hat (Engl. Pat. Nr. 12390 von 1899), brennt (D. R.-P. Nr. 116319, **Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium**) das Metall zuerst in alkalischen und sauren Lösungen, dann in Phosphorsäure von 50° Bé. ab und amalgamiert schliesslich vor dem Einbringen in die galvanischen Bäder. Neu ist nur die Behandlung mit Phosphorsäure, welcher Ryan die gründliche Beseitigung der Eisen- und Siliciumspuren und der Fettschicht auf der Oberfläche des Aluminiums zuschreibt. An ihre Stelle tritt eine schwer lösliche Verbindung von Phosphorsäure und Thonerde. — Diese Ansicht ist offenbar unrichtig, da eine solche Schutzschicht die nachträgliche Amalgamierung und Plattierung verhindern muss. Richtig ist dagegen wohl die Beobachtung, dass der nicht unerhebliche Eisengehalt mancher Aluminiumsorten (und auch ein solcher in den Bädern!) an Misserfolgen beim Plattieren Schuld trägt. Wie Pollak gelegentlich der Versuche mit seinem elektrolytischen Umformer beobachtet hat, ist das Eisen und Silicium in solchem Aluminium nicht gleichförmig verteilt, sondern an einzelnen Stellen angehäuft und ruft dort lokale Reaktionen hervor, die auch beim Verkupfern u. s. w. störend wirken müssen.

Ein diesem sehr ähnliches **Verfahren zum galvanischen Ueberziehen von Aluminium und seinen Legierungen** hat sich Legate patentieren lassen (Amer. Pat. Nr. 641709 von 1900). Die Metallgegenstände werden der Reihe nach in folgende Lösungen gebracht: Salzsäure, Cyankalium, Phosphorsäure und ebenfalls vor der Plattierung amalgamiert. —y.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Dass die Wahl des **Elektrodenmaterials** bei der **Reduktion von Nitrokörpern** die Ausbeuten wesentlich beeinflusst, war bekannt (Elbs, Chem.-Ztg. 1893, 209 und diese Zeitschr. 1896, 472), und neuerdings wird diesem Einflusse



grosse Aufmerksamkeit gewidmet (vergl. Löb, diese Zeitschr. 1900, 333). C. F. Boehringer & Söhne (D. R.-P. Nr. 116942) ist es nun gelungen, durch Verwendung von Zinnkathoden (und anderen, siehe weiter unten) aromatische und fette Nitrokörper in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Salzsäure gelöst oder suspendiert, in fast theoretischer Ausbeute zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren. Bis zum Datum der Patentanmeldung (24. 5. 99) war ein so glatter Verlauf ohne Bildung von Nebenprodukten nur für die Nitrosulfosäuren bekannt (z. B. *m*-Nitrosulfosäure → Metanilsäure). Statt der Zinnkathode kann eine andere indifferente Kathode verwandt und der Kathodenflüssigkeit ein Zinnsalz in geringer Menge zugesetzt werden. So lange noch unveränderte Nitroverbindung vorhanden ist, geht dabei Zinn unter gleichzeitiger Reduktion des Nitrokörpers an der Kathode in Lösung, wird jedoch an dieser sofort wieder in Form von Flittern oder Schlamm elektrolytisch abgeschieden. Bei Verwendung einer Nickelkathode unter Zusatz von Zinnchlorür erfolgt zuerst die Abscheidung von metallischem Zinn auf der Kathode, das sich dann wie eben beschrieben verhält. Es erfolgt somit gleichzeitig der Uebertritt positiv geladener Zinnionen von der Kathode in den Elektrolyten und Abscheidung von Zinnionen an derselben Stelle. Man kann also mit einer geringen Zinnmenge beliebige Mengen eines Nitrokörpers reduzieren.

Es können dabei sehr hohe Stromdichten, bis 1800 Amp./qm, verwandt werden, so dass die Reduktion sehr rasch verläuft; es ist dann aber Kühlung des Kathodenraumes erforderlich. Wasserstoffentwicklung tritt erst nach beendeter Reduktion ein. Zu dieser Zeit befindet sich kein Zinn mehr in der Kathodenflüssigkeit. Die salzsauren Salze der Amine werden durch Eindampfen der letzteren rein erhalten.

Beispiele.

a) Zinnkathode. Diaphragma; Anodenraum: 30 % Schwefelsäure. Kathodenraum: Rührvorrichtung, Kühlmantel, Lösung von

150 Volumteilen . . Alkohol,
50 „ . . rauch. Salzsäure,
25 „ . . Nitrobenzol,

oder Mischung von

25 Volumteilen . . Nitrobenzol,
50 „ . . rauch. Salzsäure,
50 „ . . Wasser.

Stromdichte: 1800 Amp./qm, Badspannung: 6,5 Volt. Ausbeute fast theoretisch.

b) Indifferente Kathode und ein Zinnsalz. Die übrigen Verhältnisse wie oben. Kathode: Nickeldrahtnetz.

12 Gewichtsteile . Nitrobenzol,
75 Volumteile . . rauch. Salzsäure,
50 „ . . Wasser,
2 Gewichtsteile . Zinnchlorür.

Stromdichte: 1000 Amp./qm, Badspannung: 8,5 Volt.

Weitere Beispiele.

p-Nitrotoluol → *p*-Toluidin.
m-Dinitrobenzol → *m*-Phenylendiamin.
α-Nitronaphthalin → *α*-Naphthylamin.
Phenylnitromethan → Benzylamin.

Der Patentinhaber glaubt durch sein Verfahren den Beweis dafür erbracht zu haben, dass die Annahme Habers (Techn. Elektrochemie, S. 524), wonach der Uebergang positiv geladener Zinnionen in die Lösung ausgeschlossen ist, wenn der Strom Zinnionen in entgegengesetztem Sinne an derselben Stelle absetzt, nicht zu Recht besteht. Ref. kann dem nicht beistimmen und möchte sich eher der von Binz vertretenen Ansicht anschliessen, nach welcher ganz unmittelbar der zu reduzierende Körper mit dem Metall der Kathode in Reaktion tritt (vergl. diese Zeitschr. 1898, 108). Wesentlich gestützt wird diese Ansicht jedenfalls durch die Thatsache, dass es eben nur gewisse Metalle sind, die, als Kathoden verwandt, den Reaktionsverlauf in einer bestimmten Richtung beeinflussen.

Das D. R.-P. Nr. 117007 derselben Inhaber führt aus, dass Kupfer, Blei, Eisen, Chrom und Quecksilber gerade so wie Zinn verwandt werden können. Sie werden in Form ihrer Salze oder als fein verteilte Metalle dem Kathodenelektrolyt zugesetzt. Je nach der grösseren oder geringeren Lösungstension des betreffenden Elementes wird dabei das Metall, nachdem es bei seinem Uebergang in den Ionenzustand den Reduktionsprozess bewirkt hat, direkt aus diesem zu Metall regeneriert (z. B. *Cu*), oder es wird nur das minderwertige Metallion zurückgebildet (z. B. $Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$).

Beispiele.

Diaphragma; Anodenraum: 10 % Schwefelsäure. Kathodenraum: Platincylinder, Rührwerk, Kühlmantel.

500 Raumteile . . rauch. Salzsäure,
500 Teile . . . . Wasser,
123 Gewichtsteile . Nitrobenzol,
30 „ . Kupferchlorür,
oder 30 „ . Eisenchlorür,
oder 20 „ . Kupferpulver.

Stromdichte: 1900 Amp./qm. Ausbeute fast theoretisch.

Für die Reduktion von Nitrobenzol u. s. w. ist das Verfahren nicht von technischer Bedeutung, dagegen sehr wertvoll für die Gewinnung der schwerer flüchtigen Basen, z. B. des Naphthyl-



amins, dessen Reindarstellung auf dem gewöhnlichen Wege — man muss nach der Reduktion lange Zeit mit überhitztem Wasserdampf destillieren — mit ziemlichen Verlusten verknüpft ist. —y.

E. Merck hat (D. R.-P. Nr. 115517 vom 19. 1. 1900) gefunden, dass, entgegen den Angaben des D. R.-P. Nr. 96362, bei der **elektrolytischen Reduktion des Tropinons** nicht allein Tropin, sondern auch ψ-Tropin in erheblicher Menge gebildet wird. Die besten Ausbeuten (50% des angewandten Tropinons) werden bei der Reduktion in schwach saurer Lösung erhalten; aber auch in alkalischer Lösung erhält man, entgegen den Angaben des angeführten Patentes, 21% ψ-Tropin. Nach der Elektrolyse wird die mit Alkali übersättigte Flüssigkeit mit Aether extrahiert, aus dem das ψ-Tropin zuerst herauskrystallisiert. —y.

GESCHÄFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Paul Altmann, Berlin NW., annonciert einen neuen Verbrennungsofen nach Prof. Volhard, Trockenapparat, Bunsenbrenner, Siedebleche und Trockenschrank.

M. Dreyerhoff, Filterfabrik, Dresden-N., Prospekt über Filter.

C. Schleicher & Schüll, Düren, Rheinland, Prospekt über Filter.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin beschreibt in einer illustrierten Broschüre die Centrale Schiffbauerdamm-Luisenstrasse, Berlin, mit 21100 Pferdekräften.

Kaehler & Martini, Berlin W., zweiter Nachtrag zur Preisliste 1901. Es werden eine grössere Anzahl chemischer Apparate empfohlen, unter denen besonders erwähnt seien: Materialien zum Goldschmidtschen Versuch, Kalorimeter, Carbid-Untersuchungsapparate, vollständige Laboratoriumseinrichtungen, ferner elektrische Widerstandsöfen und Universalöfen, Lichtbogenöfen, Muffelöfen nach Borchers, Widerstände, eine grössere Anzahl Apparate und Gerätschaften für das physikochemische Laboratorium aus dem Ostwaldschen Institut.

NEUE BÜCHER.

La théorie des ions et l'électrolyse. Von A. Hollard. Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris. 1900. 163 Seiten mit vielen Tabellen.

Es ist in dieser Zeitschrift schon mehrfach bei der Besprechung französischer Bücher betont worden, dass unsere westlichen Nachbarn nicht nur die neueren Theorieen der Lösungen mit Nichtachtung behandelt haben und es nicht einmal der Mühe für wert zu halten schienen, dieselben zu prüfen, sondern dass sie auch deutschen Forschungsergebnissen auf dem exaktesten Gebiete der Chemie, der Thermodynamik, skeptisch oder völlig ablehnend gegenüber standen, die, wie z. B. die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf die chemische Energetik, sicher fundiert und von so eminentem Nutzen gewesen sind. Man kann sich das zähe Festhalten an dem Berthelotschen Prinzip der Gleichheit von Wärmetönung und freier Energie, trotz der bahnbrechenden Arbeiten von Gibbs, Helmholtz u. a. m., bei der sonst doch so grossen Begabung der französischen Nation für eine exakte Behandlung der Naturwissenschaften nicht anders erklären, als dass ihnen diese Arbeiten unbekannt geblieben sind, weil sie ihnen eben schwer zugänglich waren. Vorliegendes Buch ist, soviel Ref. weiss, das erste in französischer Sprache, in dem der Versuch gemacht ist, die deutschen Arbeiten über die Theorie der Lösungen und die osmotische und thermodynamische Theorie der Stromerzeugung, dem französischen Publikum in klarer und (von einigen Versehen abgesehen) exakter Form darzustellen. Hoffen wir, dass das Buch drüben zu einer objektiven Prüfung der „neueren Theorieen" und zur Mitarbeit auf dem von der deutschen Forschung eingeschlagenen Wege anregt.

Das Buch enthält die Kapitel: 1. Konstitution der Elektrolyte, 2. Leitfähigkeit (Hittorf, nicht Hittdorf), 3. Spannung, 4. Elektrische Energie, und 5. einen Anhang, behandelnd die Dissociationskonstante, Massenwirkungsgesetz, Hydrolyse, Messmethoden.

Im allgemeinen kann man mit der Darstellung einverstanden sein. Ein grober Fehler ist aber auf S. 98ff. unterlaufen. Bei der Besprechung der Thomsonschen Regel wird derselbe Fehler, der ihr anhaftet, auch der Nernstschen Formel zugeschrieben, nämlich die mangelnde Berücksichtigung der gebundenen Energie, und die Nernstsche Formel S. 104 zu

$$E = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p} + T \frac{dE}{dT}$$

verballhornisiert. Der Irrtum ist deshalb so bedenklich, weil dadurch die ganze Ableitung der Nernstschen Theorie unverstanden erscheint, da doch die Berechnung aus den Gasgesetzen nur eine Arbeitsfähigkeit, d. h. freie Energie, nicht aber die Gesamtenergie oder Wärmetönung ergeben kann. Einige kleinere Versehen sind noch vorhanden: S. 127 sind die Dissociationsformeln des Wassers

$$H_2O = 2\overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$$

und $H_2O = \overset{+}{H_2} + \overset{--}{O}$ geschrieben.

S. 13. Die Dissociation kann wohl bei einer gewissen Verdünnung als vollkommen in Rechnung gesetzt werden, ist aber nicht vollkommen, bis die Verdünnung unendlich wird. S. 17 in der Anmerkung wird aus den griechischen Wörtern κατά ὁδός und κατά ἰόν abgeleitet, dass Kathion und Kathode falsche, Kation und Katode richtige Schreibweisen seien. Das ist etymologisch und historisch unrichtig. Der Sprachforscher Whewell, der die Wörter auf Faradays Ersuchen konstruiert hat, schrieb an Faraday am 5. Mai 1834: „Das Anion ist das, was zur Anode geht, das Kation das, was zur Kathode geht. Das th im letzteren Worte stammt von dem Hauchlaut hodos (Weg) her, und darf nicht in den Fällen eingeführt werden, wo das zweite Wort keinen Hauchlaut hat, wie z. B. ion." Faraday schrieb trotzdem zuweilen Kathion, nie aber Katode. H. D.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 118. **Galvanismus und Entdeckung des Säulenapparates 1798—1800.** Von Alessandro Volta. Herausgegeben von A. J. von Oettingen. Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann. 1900. 100 Seiten mit einer Tafel.

1. Ueber die beim Kontakt ungleicher Leiter erregte Elektrizität, drei Briefe an Prof. Gren in Halle. Die Briefe enthalten die Experimente und Erwägungen, die zu dem Bau der Säule führten. Volta wird durch dieselben allmählich zu der Ueberzeugung geführt, dass die elektrische Kraft in der Berührungsstelle der Metalle liegt. Die Uebersetzung ist dem Ritterschen Werke: „Beyträge zur näheren Kenntnis des Galvanismus" (Jena 1800) entnommen.

2. Ueber die bei blosser Berührung leitender Substanzen verschiedener Art erregte Elektrizität, Brief an Sir Joseph Banks. Die Uebersetzung ist zum Teil Ostwalds Geschichte der Elektrochemie entnommen, dort Fehlendes wurde aus dem französischen Text ergänzt. Hier erkennt Volta, dass die Summation elektrischer Energie möglich ist, der Einfluss der Leitfähigkeit, des Salzgehaltes, der Temperatur wird studiert. Im übrigen siehe das Referat dieser Zeitschrift 6, S. 415. H. D.

Zum Thema des Rechtsschutzes der elektrischen Stromkreise und Betriebsstellen. Mit Gesetzesentwurf. Von Dr. W. Reuling, Kaiserlicher Justizrat En science il n'y a qu'une seule politesse: la sincérité. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin, Mohrenstr. 9. 1900. Preis 1 Mk.

Patentschutz im In- und Auslande. Nachsuchung, Aufrechterhaltung und Verwertung von Erfindungs-Patenten für den praktischen Gebrauch erläutert von L. Glaser, Regierungs-Baumeister a. D., Patentanwalt, in Firma F. C. Glaser, Berlin SW., Lindenstr. 80. I. Teil: Europa. Verlag von Georg Siemens, Berlin. 1899.

Der Inhalt des Buches ist durch den Titel gegeben. Es kann Interessenten empfohlen werden. H. D.

Scientia, Sammlung wissenschaftlicher Vorträge. **Le Magnétisme du Fer.** Par Ch. Maurain, Ancien élève de l'École normale supérieure, Agrégé des Sciences physiques, Docteur ès sciences. Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris. 100 Seiten. Preis 2 Frcs.

Inhalt: Einleitung. Definitionen. Allgemeine Erscheinungen. Spezielle Untersuchungen über Eisen, Stahl und Roheisen. Magnetismus und Zeit (Hysteresis). Verschwinden der Energie bei der Magnetisierung. Einfluss der Temperatur. Theorie des Magnetismus. — Das Büchlein kann den Interessenten empfohlen werden. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Zu der Mitteilung in Heft 40 ist nachzutragen, dass der Vortrag des Herrn Prof. Lorenz ausfällt. Herr Mechaniker Klingelfuss-Basel wird seine neuen Induktorien vorführen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 17. Vogel, jetzt: Charlottenburg, Friedbergstr. 31.
„ 719. Grossmann, jetzt: Dresden-A., Werderstrasse 22, p.
„ 721. Siegrist, jetzt: Dr. und Assistent am elektrochemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikum, Zürich, Plattenstr. 22.

Gestorben.

Nr. 795. Demengeon.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 43. 25. April 1901. VII. Jahrgang.

STUDIEN ÜBER DIE REDUZIERENDE KRAFT DES CALCIUMCARBIDES.

Von *Fr. v. Kügelgen.*

(Schluss.)

Wismut.

Wismutoxyd. Die Reduktion des Wismutoxydes durch Carbid geht sehr leicht von statten. Wenn man 10 g Wismutoxyd und 0,93 g Carbid im Windofen erhitzte, so erfolgte noch vor Beginn des Glühens explosionsartig unter Feuererscheinung die Reduktion des Bleioxydes, jedoch schwächer als bei der des Kupferoxydes. Die Reduktion gelang aber auch ohne äussere Erwärmung. 40 g Wismutchlorid wurden mit 3,72 g Carbid gemengt und das Gemenge wieder in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet. Hier konnte weder durch ein Streichholz, noch durch die Flamme eines Bunsenbrenners die Entzündung herbeigeführt werden. Es wurde daher in die Mitte ein wenig mit Carbid gemengtes Bleichlorid geschüttet und dieses angezündet. Von diesem Kern setzte sich die Reaktion unter Feuererscheinung durch die Masse fort. Oben, mehr zur Oberfläche zu, war die Reaktion nicht ganz bis zum Tiegelrande vorgeschritten. Es wurde ein Regulus von 20 g und eine Menge kleinerer und grösserer Metallkügelchen erhalten, welche durch Schlämmen möglichst von der Schlacke getrennt und gewogen wurden. Sie repräsentierten ein Gewicht von 10 g. Ausser dem Kalk, der sich gebildet hat, war auch noch Kohlenstoff ausgeschieden. Während bei der Reduktion des Kupferoxydes die Reaktion ohne Erwärmen sich nur fortpflanzte (wie oben gezeigt wurde), wenn ein bedeutender Ueberschuss an Carbid angewendet wurde, so geschieht dieses hier schon bei einer Carbidmenge, welche der Formel:

$$5 Bi_2O_3 + 3 CaC_2 = 10 Bi + 3 CaO + 6 CO_2$$

entspricht. Dabei ist aber die Wirkung bei der Reduktion bei Kupferoxyd eine anscheinend viel stärkere und stürmischere, und wenn trotzdem die Reduktion des Wismutoxydes leichter und eleganter von statten geht, so ist das wohl darauf zurückzuführen, dass sich anderseits das Gemenge von Wismutoxyd und Carbid viel leichter entzündet, als es beim Kupfer der Fall ist, und dann, dass das Wismut einen so niedrigen Schmelzpunkt hat.

Es wurden, um die Ausbeute bei der Reduktion zu messen, Versuche angestellt, wobei die Reaktion durch Erwärmen herbeigeführt und keine Chlorcalciumschicht benutzt wurde. Wenn unter einer Chlorcalciumschicht geschmolzen wurde, so fielen die Resultate merkwürdigerweise sehr viel niedriger aus, was eventuell vielleicht auf Bildung von Oxychlorid zurückzuführen ist. Bei Anwendung von 10 g Wismutoxyd und 0,93 g Carbid wurde ein Regulus von 7,5 g erhalten. 7,2788 g wurden in Salpetersäure gelöst, das Wismut durch wiederholtes Abdampfen abgeschieden und das Calcium aus alkalischer Lösung durch Ammoniumoxalat gefällt. Es trat nur eine geringe Trübung ein.

Wismutoxychlorid. Es wurde das Oxychlorid genommen, weil dasselbe leichter wasserfrei zu erhalten ist. 10 g Oxychlorid wurden entsprechend der Formel:

$$2 BiOCl + CaC_2 = 2 Bi + CaCl_2 + CO_2 + C$$

mit 1,40 g Carbid gemengt und die Reduktion in der Weise ohne Erwärmen ausgeführt, wie es bei den früheren Versuchen schon geschildert worden ist. Die Reaktion konnte durch die Hitze eines Streichholzes eingeleitet werden und war sehr stürmisch. Sie war schwächer, als bei der Reduktion des Kupferchlorides, aber stärker, als bei der des Bleichlorides. Am Boden befand sich ein Regulus von 3,7 g, das übrige reduzierte Metall war in Form kleiner Kügelchen in der Schlacke verteilt.

Wenn der Versuch unter Erwärmen ausgeführt wurde, so dass man das reduzierte Metall möglichst zu einem Regulus vereinigt erhielt, so wog der letztere 6,5 g. 6,3399 g von demselben untersucht ergaben mit Ammoniumoxalat nur eine ganz geringe Trübung.

Wismutoxychlorid und Wismutoxyd. Es wurde zunächst ein Reduktionsversuch ohne Erwärmen gemacht, wobei entsprechend der Gleichung:

$$6\,BiOCl + 2\,Bi_2O_3 + 3\,CaC_2 = 3\,CaCl_2 + 6\,CO_2 + 10\,Bi$$

genommen wurde:

Wismutoxychlorid . . .	20 g,
Wismutoxyd	10,636 g,
Carbid	2,80 g.

Durch ein Streichholz konnte die Reaktion nicht eingeleitet werden, wohl aber durch die Flamme eines Bunsenbrenners, und setzte sich dieselbe dann lebhaft unter Feuererscheinung durch die Masse fort, nur oben war die Reaktion nicht ganz bis zum Tiegelrande vorgedrungen, vermutlich wegen der zu starken Abkühlung. Die Schlacke war gut geschmolzen, aber nicht so dünnflüssig, wie bei dem entsprechenden Versuch bei Kupfer. Die Reaktion war wohl sehr lebhaft, doch im Vergleich zu der Reduktion von Kupferchorid und Kupferoxyd viel ruhiger. Zum Tiegel war nur wenig herausgeschleudert worden. Der Regulus wog 12,5 g, das übrige reduzierte Metall war verteilt in der Schlacke.

Der Versuch wurde unter Erhitzen auf dunkle Rotglut wiederholt mit 10 g Wismutoxychlorid und den entsprechenden Mengen Oxyd und Carbid, um das Metall zu einem Regulus zu vereinigen. Der Regulus wog 11 g und enthielt 0,032 % Ca.

Chrom.

Chromoxyd. Wenn Oxyd und Carbid im Windofen bei heller Rotglut erhitzt wurden, indem von letzterem ein bedeutender Ueberschuss genommen wurde, so fand eine Reduktion statt. Die Reaktion war aber sehr langsam. Das reduzierende Chrom war als graues Krystallpulver in der aus Kalk und noch unverbrannter Kohle bestehenden Masse. Die Ausbeute war aber eine sehr geringe, und da die Reaktion sehr langsam verlief, muss viel Carbid durch die Luft, die im Tiegel eingeschlossen war, verbrannt sein. Es wurde ein Versuch gemacht, unter gleichzeitiger Reduktion von Bleioxyd das reduzierte Chrom als Legierung aufzufangen. Es resultierte eine spröde Bleichromlegierung; das Blei wurde durch verdünnte Salpetersäure vom Chrom getrennt, welches als krystallinisches Pulver zurückblieb.

Chromchlorid. 10 g sublimiertes Chromsesquichlorid wurden mit 6,8 g Carbid gemengt, und in einen in Sand stehenden Tiegel geschüttet. Durch die Flamme eines Streichholzes gelang es leicht, die Reaktionsmasse zu entzünden. Die Reaktion setzte sich lebhaft, aber ohne Feuererscheinung, durch die Masse fort, nur begleitet von einem nicht allzu lebhaften Glühen. Das reduzierte Metall befand sich als Krystallpulver in der Masse und war stark kohlenstoffhaltig.

Der Versuch wurde wiederholt unter Erhitzen im Windofen, doch konnte ich hierbei keine kleinen Metallkügelchen erhalten, wie Neumann es angiebt.

Ferner wurden 5 g Chlorid, 10 g Bleioxyd und 6,8 g Carbid im Windofen bei heller Rotglut erhitzt. Es resultierte wie oben beim Oxyd ein spröder Bleikönig. Nach Behandlung mit Salpetersäure hinterblieb das Chrom als Pulver. Der Regulus war trotz der hohen Temperatur, bei welcher die Reduktion vorgenommen worden war, nicht gut zusammengeschmolzen.

Molybdän.

20 g Molybdänsäure wurden mit 16 g Carbid gemengt, im Windofen 3/4 Stunde bei heller Rotglut erhitzt. Es hatte eine Reduktion stattgefunden, das reduzierte Metall war aber nicht geschmolzen, sondern befand sich als graues Pulver in der Masse.

Wolfram.

20 g Wolframsäure wurden mit 10 g Carbid ebenso wie die Molybdänsäure bei heller Rotglut im Windofen erhitzt. Eine Reduktion hatte auch hier stattgefunden, das reduzierte Metall war pulverförmig; teilweise war es zusammengesintert.

Ich habe verschiedene Versuche ausgeführt, wo ich Wolframsäure und Bleichlorid der Reduktion bei heller Rotglut unterwarf und dann so stark erhitzte, wie es in dem Windofen möglich war. Hierbei erhielt ich Bleiwolframlegierungen als Körner und Pulver; einen Regulus habe ich nicht erhalten können, weil der Schmelzpunkt der erhaltenen Legierungen wahrscheinlich weit über den Temperaturen lag, die in dem Windofen zu erreichen sind.

Mangan.

Manganoxyd. 5 g Manganoxyduloxyd wurden mit 1,37 g Carbid bei dunkler Rotglut erhitzt, es wurde nichts reduziert. Erst wenn die Temperatur auf helle Rotglut gesteigert



wurde, fand eine Reduktion statt. Die Reduktion war recht unvollständig, es schien viel schon reduziertes Mangan wieder oxydiert zu sein. Das Mangan war pulverförmig und enthielt Kohlenstoff. Versuche, die Reduktion mit Flussspat als Flussmittel vorzunehmen, wobei die Temperatur beinahe Weissglut war, ergaben keinen Regulus.

Manganchlorür. Zunächst wurden 10 g Manganchlorür in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet und versucht, die Reaktion ohne Erwärmen herbeizuführen. Durch ein Streichholz gelang die Entzündung nicht, wohl aber durch die Flamme eines Bunsenbrenners. Die Reaktion setzte sich durch die ganze Masse fort, allerdings recht träge. Das reduzierte Metall war nirgends zusammengeschmolzen, sondern befand sich in Pulverform in der Schlacke. Es war kohlenstoffhaltig.

Ferner wurden 5 g Manganchlorür mit 2,89 g Carbid gemengt, im Windofen durch allmähliches Erhitzen zur Reaktion gebracht und dann unter Zugabe von Chlorcalcium zur Weissglut erhitzt. Es resultierte kein zusammenhängender Regulus, wohl aber waren in der Schlacke verteilt winzige Kügelchen von weisser Farbe, welche kohlenstoffhaltig waren. Die Ausbeute war gering. Es muss wieder viel Mangan verbrannt sein.

Wenn das Chlorür mit dem Oxyd in derselben Weise der Reduktion unterworfen wurde, so war das Resultat ähnlich. Das reduzierte Metall war in ganz kleinen Kügelchen verteilt, die sich nicht vereinigt hatten und kohlenstoffhaltig waren. Es war noch viel Kohle unvernichtet. Dagegen gelang die Reduktion des Manganchlorürs mit Kupferoxyd leicht unter Bildung einer Manganbronze. Ein Gemenge von:

Manganchlorür	10 g,
Kupferoxyd	12,1 g,
Carbid	5,78 g,

wurde durch Erhitzen im Windofen zur Reaktion gebracht, welche sehr stürmisch war; es scheint das Calcium in nicht ganz unbeträchtlicher Menge auch durch den Sauerstoff des Oxydes zur Verbrennung gelangt zu sein. Es wurde wieder bei heller Rotglut unter Zugabe von Chlorcalcium geschmolzen. Es war noch Kohlenstoff ausgeschieden und war die Schlacke daher strengflüssig. Die Hauptmenge des reduzierten Legierungsgemisches war aber zu einem Regulus vereinigt, welcher 7,9 g wog, sehr hart, aber dabei recht dehnbar war und sich in der Kälte mit einem schweren Hammer zu einer dünnen Platte hämmern liess. Die Farbe war weiss mit einem Stich ins Rosa. Die Bronze enthielt:

Mn	10,71 %,
Cu	89,36 „
Ca	0,04 „

Die Legierung war an der Luft beständig. Der geringe Mangangehalt derselben wird in erster Linie wohl dadurch verursacht, dass das fein verteilte Mangan so leicht verbrennt, anderseits muss aber noch ein Umstand in Betracht gezogen werden, auf den schon oben aufmerksam gemacht worden ist. Damit bei gleichzeitiger Reduktion von Chlorid und Oxyd das Calcium des Carbides möglichst vollständig zur Reduktion des Chlorides zur Wirkung gelangt, muss sich das Chlorid beträchtlich leichter durch Calciumcarbid reduzieren lassen, als das Oxyd. Je kleiner der Unterschied in der Reduzierbarkeit des Chlorides und Oxydes, um so mehr wird auch das Calcium des Carbides an der Reduktion des Oxydes mit teilnehmen, und um so niedriger müssen die Resultate ausfallen, wenn die angewandte Carbidmenge nur so bemessen war, dass das Calcium zur Reduktion des Chlorides ausreicht, das Oxyd aber durch den Kohlenstoff reduziert werden muss.

Das Manganchlorür scheint nun sich nicht sehr viel leichter reduzieren zu lassen als das Kupferoxyd, und es wird daher die Reduktion des Manganchlorürs und des Kupferoxydes durch das Calcium nebeneinander hergehen, und daher konnte die angewandte Carbidmenge nicht genügt haben. Wendet man jedoch mehr Carbid an, so wird auch die Reduktion des Mangans vollständiger sein, als bei dem geschilderten Versuche, und es wird zweifellos viel leichter gelingen, Manganbronze aus Manganchlorür und Kupferoxyd, als aus Kupferchlorid und Manganoxyd darzustellen.

Ausser Manganbronze habe ich noch Manganneusilber dargestellt, indem ich dazu ein Gemenge von Manganchlorür, Manganoxyd, Zinkchlorid und Kupferoxyd anwandte. Ich erhielt hierbei auch eine weisse Legierung, welche jedoch noch einen recht starken Stich ins Gelbe hatte. Offenbar muss viel Mangan verbrannt sein, oder die Carbidmenge nicht genügt haben.

Eisen.

Eisenoxyd. Wenn 10 g Eisenoxyd und 2,72 g Carbid bei Beginn der Rotglut im Windofen erhitzt wurden, konnte man keine deutliche Reaktion wahrnehmen. Es hatte aber Reduktion stattgefunden. Nach 30 Minuten wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen, und es konnte nach dem Erkalten mit dem Magnet reduziertes Eisen in Pulverform herausgezogen werden. Die Ausbeute war gering. Wenn der Versuch bei heller Rotglut wiederholt wurde, war sie vollständiger. Das reduzierte Eisen war kohlenstoffhaltig. Es wurden Versuche gemacht, unter einer Flussspatdecke das reduzierte Metall bei Weissglut zusammenzuschmelzen, doch gelang es mir nicht, einen Regulus zu erhalten. Das reduzierte Metall war teilweise wieder verbrannt, zum Teil war es zu winzigen Kügelchen zusammengeschmolzen.

Eisenchlorid. 10 g sublimiertes Eisenchlorid wurde mit 6,71 g Carbid gemengt und in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet. Die Reaktion wurde durch ein Streichholz eingeleitet und verbreitete sich unter Feuererscheinung sehr schnell durch die ganze Reaktionsmasse. Die Reaktion schien stärker zu sein, als bei Reduktion von Zinnchlorür und von Zinkchlorid, schwächer als bei Reduktion von Bleichlorid. Das reduzierte Eisen befand sich in Pulverform in der Masse und war nirgends geschmolzen. Es war kohlenstoffhaltig.

Der Versuch wurde wiederholt mit 5 g Eisenchlorid und 3,36 g Carbid, wobei die Reaktion durch Erwärmen im Windofen herbeigeführt und zum Schluss noch unter Zugabe von Chlorcalcium kurze Zeit bei der höchsten Temperatur des Ofens geschmolzen wurde. Es wurde ein Regulus hierbei erhalten, welcher aber nur 0,37 g wog, das übrige Eisen war zerstreut in kleinen Kügelchen in der Masse.

Nickel.

Nickeloxydul. Die Reaktion tritt schon bei dunkler Rotglut ein, ist aber nicht so stark, dass das reduzierte Metall dabei schmilzt. Eine charakteristische Wirkung ist auch nicht zu verspüren, nur ein gelindes Glühen. Um das reduzierte Metall zusammenzuschmelzen, musste bis zur Weissglut erhitzt werden. Wenn als Flussmittel Chlorcalcium genommen wurde, so wurden die Tiegel so stark beansprucht, dass wiederholte Versuche gemacht werden mussten, um einen Versuch zu haben, bei welchem der Tiegel nicht zerplatzt war. Wenn genommen wurden: 10 g Nickeloxydul und 1,94 g Carbid, so wurde erhalten ein Regulus von 7,3 g. Derselbe enthielt kein Calcium.

Nickelchlorür. Die Reaktion konnte eingeleitet werden durch die Flamme eines Bunsenbrenners und setzte sich nicht allzu lebhaft durch die ganze Masse fort. Es wurden 5 g Nickelchlorür mit 2,8 g Carbid im Windofen bis zur Reaktion erwärmt und dann unter Chlorcalcium zur Weissglut erhitzt. Hierbei hatte ich dieselben Schwierigkeiten, wie bei dem vorigen Versuch, dadurch, dass die Tiegel gewöhnlich die Schmelzung nicht aushielten. Der Regulus wog 1,65 g. Es waren noch Kügelchen in der Schlacke. Der Regulus enthielt kein Calcium.

Nickelchlorür und Nickeloxydul. Ein Gemenge von

Nickelchlorür	5 g,
Nickeloxydul	11,5 g,
Carbid	2,8 „

wurde im Windofen bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt und dann bei Weissglühhitze ohne Zugabe von Chlorcalcium geschmolzen. Der Regulus wog 9,5 g und war calciumfrei.

Alkali und Erdalkalimetalle.

Kalium und Natrium. Bezüglich der Hydroxyde kann ich, soweit ich darüber experimentiert habe, die Angaben bestätigen, die Guido Wolfram[1]) in dem Begleitschreiben zu seinem Patent über die Darstellung der Leichtmetalle Kalium und Natrium durch Calciumcarbid giebt. Es findet schon bei ziemlich niedriger Temperatur eine Reduktion statt. Wolfram giebt an, dass bei derselben ausser Calciumoxyd und den Leichtmetallen die flüchtigen Produkte Wasserstoff und Kohlenoxyd entstünden. Dass in diesem Fall letzteres Gas sich bildet, ist ja bei der Anwesenheit des Wasserstoffes leicht erklärlich. Der Rückstand, welcher erhalten wurde bei der Reduktion, enthielt indessen grössere Mengen Karbonat, dessen Vorhandensein wohl einerseits darauf zurückzuführen ist, dass das Calciumcarbid teilweise

1) Engl. Patent Nr. 18604 A. D. 1898, angenommen den 15. Juli 1898.



durch den Sauerstoff der im Tiegel eingeschlossenen Luft zu Calciumkarbonat verbrennt, dann aber auch vielleicht dadurch zu erklären ist, dass sich neben Kohlenoxyd auch hier Kohlensäure bildet, welche in der Schmelze in die Höhe steigt und die Karbonatbildung veranlasst.

Auch die Chloride lassen sich durch das Carbid zersetzen. Wenn man Natriumchlorid schmilzt, und in das flüssige Salz das Calciumcarbid einträgt, so entsteht eine Reaktion, und man sieht von Zeit zu Zeit reduziertes Metall an die Oberfläche treten, wo es verbrennt. Die Reaktion scheint aber recht träge zu sein. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde die Masse ausgelaugt und in dieser Lösung Calcium, Natrium, Chlor und die Basizität bestimmt. Aus den gefundenen Resultaten konnte allerdings die Ausbeute nicht direkt berechnet werden, es ging aber doch aus denselben deutlich hervor, dass eine Reduktion stattgefunden hatte, da sehr viel mehr Chlor gefunden wurde, als der Natriummenge entsprechen konnte. Nun kann das überschüssige Chlor nur an Calcium gebunden in Lösung sein, und das Chlorcalcium wieder nur durch Reduktion des Chlornatriums entstanden sein. Die Ausbeute war eine geringe, und scheint es, als ob die Reduktion nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande möglich ist.

Es wurde ferner ein Reduktionsversuch gemacht, bei welchem metallisches Blei zugegeben wurde, um das reduzierte Natrium als Legierung aufzufangen. Hierbei wurde ein Ueberschuss an Chlornatrium genommen, weil beim Verhältnis $2 NaCl$ zu CaC_2 die Masse so strengflüssig wurde, dass ein Zusammenschmelzen des Bleies unmöglich war. Folgende Beschickung wurde genommen:

Natriumchlorid	100 g,
Probierblei	30 „
Calciumcarbid	31 „

Die Temperatur war dunkle Rotglut. Es wurde ein Regulus erhalten, welcher 28 g wog. Ausserdem waren in der Masse noch Metallkügelchen verteilt. Der Regulus stellte eine spröde Bleilegierung dar, welche bei gewöhnlicher Temperatur Wasser schwach zersetzte, beim Erwärmen aber recht lebhaft. Die Analyse ergab in dem Bleiregulus 3,44 % Natrium und Spuren von Calcium. An der Luft lief die Legierung sehr bald an.

Bei der Temperatur, bei welcher der Versuch gemacht worden war, muss immerhin viel reduziertes Natrium verflüchtigt und teilweise im Tiegel durch die darin eingeschlossene Luft verbrannt worden sein.

Magnesium. Das Oxyd wird von Carbid bei den Temperaturen, welche im Windofen möglich sind, nicht zersetzt. Auf das Chlorid wirkt das Carbid indessen wohl ein. Das Gemenge von Magnesiumchlorid [1]) und Carbid wurde im Windofen bei mässiger Rotglut erhitzt und der Inhalt der Tiegel nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. Diese Lösung enthielt kein Magnesium mehr, wohl aber Calcium und Chlor. Demnach hatte sich also Chlorcalcium gebildet, und muss eine Reduktion stattgefunden haben. Die Ausbeute war aber gering. Das Magnesiumchlorid scheint beim anhaltenden Glühen teilweise zersetzt worden zu sein. Daher erklärt es sich, dass kein Magnesium mehr in Lösung war, trotzdem nur wenig Chlorcalcium gefunden wurde [2]).

Erdmetalle.

Aluminium. Das Oxyd wird anscheinend durch das Carbid zersetzt, wenn auch die Reduktion recht unvollkommen ist. Man muss so viel Carbid nehmen, dass die Reduktion des Oxydes durch das Calcium allein möglich ist. Hierbei wird das Metall dann als graues, von Kohlenstoff umgebenes Pulver erhalten. Einen Regulus habe ich nicht erhalten können.

Mit dem Chloride wurde zunächst ein Versuch ohne Erwärmen von aussen gemacht. 10 g Aluminiumchlorid [3]) und 10 g Carbid, von welchem ein Ueberschuss genommen wurde, wurden gemengt und in einen in Sand gebetteten Tiegel geschüttet. Die Entzündung gelang nicht durch Erhitzen mit der Flamme eines Bunsenbrenners. Es wurde daher ein kleiner Kern von Kupferchlorid und Carbid gemacht und dieser zur Entzündung gebracht.

1) Das wasserfreie Salz wurde erhalten durch Abdampfen der chlorammoniumhaltigen Lauge und Glühen des Rückstandes.

2) Wenn man das wasserhaltige Magnesiumchlorid mit Carbid gemengt im Glasröhrchen erhitzte, so bildeten sich anscheinend schwere Kohlenwasserstoffe, die stark nach Teer rochen und sich an der Wand des Röhrchens zu einem gelben Oel kondensierten.

3) Es wurde von E. Merck bezogenes Aluminium chloratum pro synthesi benutzt.

Man konnte deutlich wahrnehmen, wie die Reaktion unter gelindem Glühen von diesem Kern aus sich durch die ganze Masse fortsetzte. Ein Zusammenschmelzen des reduzierten Metalles war nicht erfolgt. Auch wenn der Versuch unter Erhitzen wiederholt wurde, so konnte kein Regulus erhalten werden, und blieb das reduzierte Metall in Pulverform. Es wirkt hier der Kohlenstoff wieder ausserordentlich hinderlich, und das fein verteilte Metall ist so davon umlagert, dass eine Vereinigung desselben nicht zu erzielen ist.

Es wurde daher der Versuch wiederholt, wobei Kupferoxyd zugegeben wurde, um den Kohlenstoff zu vernichten. Die hierbei erhaltenen Metallreguli waren indessen fast aluminiumfrei. Dieses erklärte sich wohl dadurch, dass das Carbid in erster Linie wohl eher auf das Kupferoxyd einwirkt als auf das Aluminiumchlorid, dann aber wirkt wahrscheinlich auch das fein verteilte reduzierte Aluminium noch energischer, als der ausgeschiedene Kohlenstoff auf das Kupferoxyd ein, so dass man nur sehr wenig oder gar kein Aluminium hierbei erhalten kann.

Eine Aluminiumbronze musste man dagegen erhalten, wenn man anstatt Kupferoxyd fein verteiltes metallisches Kupfer bei der Reduktion des Aluminiumchlorides zugab. Es wurde folgende Beschickung genommen:

Aluminiumchlorid	10 g,
Kupfer	10 „
Carbid	10 „

Es resultierte kein zusammenhängender Regulus, da die Metallkügelchen wegen des starken Kohlenstoffgehaltes der Schmelze nicht zusammenschmelzen konnte. Die einzelnen Kügelchen von Erbsengrösse hatten aber goldartige Farbe mit einem Stich ins Rötliche. Die Analyse ergab:

Al	2,59 %,
Ca	0,048 %.

Der Versuch wurde in gleicher Weise mit Blei gemacht, indem anstatt Kupfer die gleiche Menge von ersterem Metall genommen wurde. Hierbei wurde ein Regulus von 7,5 g erhalten, welcher aber nicht eine homogene Masse darstellte. Beim Ausplatten konnte man deutlich im Blei härtere Partieen bemerken, welche gegenüber der Bleifarbe mehr gelblichweiss waren. Bei beiden Versuchen wurde das Reaktionsgemenge in den zur hellen Rotglut erhitzten Tiegel eingetragen, wobei man sofort eine lebhafte Reaktion wahrnehmen konnte, welche durch die ganze Masse ging.

Cer.

Das Oxyd schien bei den Versuchen, welche ich bei Temperaturen des Windofens ausführte, nicht durch Calciumcarbid reduzierbar zu sein, auf das Chlorid findet indessen eine Einwirkung statt. Das Cerchlorid wurde, um es wasserfrei zu erhalten, mit Chlorkalium und Chlorammonium gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand geschmolzen. Das erhaltene Doppelsalz wurde gemengt mit Carbid in den zur hellen Rotglut erhitzten Tiegel geschüttet. Eine deutliche Reaktion konnte ich hierbei nicht wahrnehmen. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt untersucht. In der stark kohlenstoffhaltigen Schlacke befand sich ein graues, metallisch glänzendes Pulver, welches in Salzsäure gelöst wurde unter Geruch nach Kohlenwasserstoffen. Die Lösung enthielt Cer. Demnach muss also eine Reduktion stattgefunden haben, wobei kohlenstoffhaltiges Cer erhalten wurde. Wenn die Masse des Tiegels nach der Reduktion mit Wasser kurze Zeit behandelt wurde, so konnte in der Lösung Cer nur spurenhaft nachgewiesen werden, dagegen enthielt dieselbe Calcium und Chlor in grösseren Mengen Hiernach hatte eine Reduktion stattgefunden, das reduzierte Metall war aber kohlenstoffhaltig.

Werfen wir nun noch zum Schluss den Blick zurück auf die geschilderten Reduktionsversuche, so zeigen die angeführten Resultate, dass das Calciumcarbid ein Körper von hervorragend reduzierender Kraft ist. Sogar Verbindungen der Alkalimetalle werden durch dasselbe zersetzt.

Was die Stärke der Reaktion anbetrifft, so ist dieselbe viel grösser bei der Reduktion der Chloride, als bei der der Oxyde. Während bei den meisten Chloriden die Reaktion, wenn sie eingeleitet worden war, sich von selbst, teilweise explosionsartig fortpflanzte, so war bei der Reduktion der Oxyde fast immer Erhitzen von aussen zur Aufrecherhaltung der Reduktion erforderlich. Nur mit Wismutoxyd konnte die Reduktion ohne Erwärmen ausgeführt werden, bei Kupferoxyd allerdings auch, aber unter Benutzung eines grossen Carbidüberschusses.



Charakteristisch für die Reduktion der Chloride ist die leichte Entzündbarkeit des Gemisches. Auch dort, wo die Wärme-Entwicklung bei der Reduktion keine so grosse war, konnte doch die Entzündung sehr leicht erreicht werden. Besonders günstige Wirkungen kommen zu stande durch die gleichzeitige Reduktion von Chlorid und Oxyd.

Moissan giebt in seiner Arbeit an, dass durch Einwirkung des geschmolzenen Carbides auf die Metalloxyde der carbidbildenden Metalle Carbide entständen. Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass eine Reduktion dieser Metalle schon bei niedrigeren Temperaturen möglich ist, wobei die Carbidbildung nicht oder nur ganz unvollständig stattfindet. Es gilt für den Kohlenstoffgehalt der reduzierten Metalle wohl dasselbe, was für die Reduktion durch Kohlenstoff sonst gilt. Da das Calciumcarbid Kohlenstoff enthält, so wird das reduzierte Metall, falls es Neigung hat, sich mit dem Kohlenstoff zu verbinden, auch kohlenstoffhaltig sein. Je höher die Temperatur liegt, bei welcher die Reduktion möglich ist, d. h. je mehr die Temperaturverhältnisse für die Reduktion mit denen der Carbidbildung übereinstimmen, um so kohlenstoffhaltiger werden die Metalle ausfallen. Nimmt man schliesslich die Reduktion vor bei Temperaturen, bei denen sich der Kohlenstoff mit dem Carbid vereinigen muss, so erhält man die Carbide, wie es bei Moissan der Fall war. Im ganzen wird man aber wohl bei der Reduktion durch Calciumcarbid reinere Metalle erhalten, als bei der durch Kohlenstoff allein, da die Reduktion bei niedrigeren Temperaturen vor sich geht.

Was nun den Calciumgehalt der reduzierten Metalle anbetrifft, so war derselbe, wenn man das Carbid in richtigem Verhältnis anwandte, sehr gering, doch war es auch möglich, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses an Carbid, Calciumlegierungen zu erhalten, wie es beim Kupfer gezeigt wurde.

In betreff der Anwendbarkeit des Calciumcarbides wird es zunächst für Laboratoriumszwecke nicht ohne Wert sein, ein neues Reagens von so starker reduzierender Kraft, wie das Calciumcarbid, zu den schon in Anwendung stehenden hinzuzubekommen. Für oxydische Verbindungen und für Röstrückstände kann das Carbid in der Probierkunde und Lötrohrprobierkunde unzweifelhaft gute Dienste leisten. So liessen sich, wenn man nach der Winklerschen Modifikation der deutschen Zinnprobe Zinnerz unter Zusatz von Kupferoxyd probierte, ganz gute Resultate erzielen. Die Probe konnte bei niedrigerer Temperatur und schneller ausgeführt werden, dadurch mussten die Verluste durch Verflüchtigung und durch Verschlackung von Zinnoxyd niedriger sein. Ebenso muss sich bei der trocknen Kupferprobe das Carbid gut anwenden lassen. Für die Reduktion sulfidischer Erze direkt ohne Röstung eignet sich das Carbid nicht, da die Sulfide höherer Temperaturen zur Zersetzung bedürfen und ausserdem der sich ausscheidende Kohlenstoff sehr ungünstig wirkt. Die darüber angestellten Versuche fielen in diesem Sinne aus.

Was nun die Anwendung des Carbides in der Technik anbetrifft, so ist dafür natürlich die Ausbeute bei der Reduktion von bestimmendem Einfluss.

Bei der Reduktion der Oxyde hängt die Ausbeute von der Reduzierbarkeit des betreffenden Oxydes durch Kohlenstoff ab. Lässt sich das Oxyd leicht durch Kohlenstoff reduzieren, so gilt für die Reaktion die Gleichung:

$$\text{(A.)}\quad 5\overset{II}{M}O + CaC_2 = 5\overset{II}{M} + CaO + 2CO_2,$$

und bei gleichzeitiger Reduktion von Chlorid und Oxyd:

$$\text{(B.)}\quad 4\overset{II}{M}O + \overset{II}{M}Cl_2 + CaC_2 = 5\overset{II}{M} + CaCl_2 + 2CO_2.$$

Je schwerer nun aber das Oxyd sich durch Kohlenstoff reduzieren lässt, um so schwächer wird sich derselbe an der Reduktion beteiligen und um so mehr Carbid wird zur Reduktion nötig sein, da dieselbe dann mehr auf Kosten des Calciums stattfindet. Hierbei scheidet sich aber der Kohlenstoff aus, und in dem Maasse, wie diese Ausscheidung wächst, wird es auch schwerer, einen Regulus zu erhalten.

Für Kupfer würden die angeführten Gleichungen gelten. Während Neumann seinen Reaktionsgleichungen nach zur Darstellung von einer Tonne Kupfer 342 kg braucht, so kommen den Gleichungen A und B nach auf eine Tonne Kupfer nur 202 kg Carbid. Es stellen sich die ökonomischen Aussichten daher wesentlich vorteilhafter als Neumann angenommen hat. Die den Gleichungen A und B entsprechenden

Carbidmengen würden dem höheren Wert von Fröhlichs Angaben ($^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Tonne Carbid auf eine Tonne Kupfer) nahe kommen. Dieser Wert ist indessen noch immer sehr hoch, so dass die ökonomischen Aussichten speziell für Kupfer nicht so sehr günstig sind. Aber wenn auch nicht für Kupfer, so liesse sich doch das Calciumcarbid verschiedentlich zur Reindarstellung in den metallurgischen Betrieben anwenden, wie z. B. zur Reduktion von Nickeloxydul oder von Wismutoxychlorid.

Es lässt sich aber auch denken, dass bei den durch Kohlenstoff leicht zu reduzierenden Oxyden der Kohlenstoff des Carbides durch Zusatz von Reduktionskohle vermehrt werden kann. Anderseits kann man bei den durch Kohlenstoff schwerer zu reduzierenden Oxyden einen Zusatz von Aluminium machen, wodurch die Stärke der reduzierenden Kraft des Carbides erhöht und die Menge des Kohlenstoffes gegenüber dem stärker wirkenden Mittel zurückgedrängt wird.

Von weit grösserer Bedeutung erscheint jedoch die Anwendung des Carbides in der Legierungstechnik. Die Versuche haben gezeigt, dass sich durch Reduktion mit Carbid leicht Legierungen herstellen lassen. Bei richtiger Wahl von Chlorid und Oxyd der betreffenden Metalle gelingt es, solche Metalle gleichzeitig zu reduzieren, deren Reduktion allein für sich grosse Schwierigkeiten macht. Ferner kann man auch durch gleichzeitige Reduktion solche Metalle leicht legieren, deren Zusammenschmelzen wegen des verschiedenen Schmelzpunktes oder der leichten Verbrennbarkeit des einen oder anderen derselben nur schwierig gelingt.

Schliesslich dürfte das Carbid auch bei der Raffination von Metallen gute Dienste leisten können. So erscheint das Verfahren der Reduktion durch Calciumcarbid durchaus nicht aussichtslos, wenn man ihm den Platz einräumt, den es beanspruchen kann, nicht bestehende Reduktionsprozesse zu ersetzen, sondern dort einzugreifen, wo man mit den bisherigen Mitteln keine oder nur mangelhafte Resultate erzielte.

(Eingegangen: 13. März.)

SPRECHSAAL.

Gasdichter Rührer.

In Heft 32 dieser Zeitschrift macht die Firma Hellige & Co., Freiburg i. B., die Mitteilung, dass sie sich im Juli 1898 einen gasdichten Rührer habe schützen lassen. Da der Rührer im Prinzip dem von mir beschriebenen Darmstädter Rührer (Zeitschrift für Elektrochemie, Heft 23) sehr ähnlich ist, so bemerke ich, dass bereits im Juli 1897 die gasdichten Rührer bei uns benutzt wurden und dass dieselben bei der vom 1. bis 4. Juni 1898 hier tagenden Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker von einer Firma ausgestellt und verkauft worden sind. Der Darmstädter Rührer war also bereits im Handel, ehe die Eintragung des Musterschutzes für den Heft 32 erwähnten Rührer erfolgte.

Darmstadt, 29. März 1901. Dr. B. Neumann.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Nr. 44. 2. Mai 1901. VII. Jahrgang.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER ALKALIELEKTROLYSE MIT DEM GLOCKENVERFAHREN.

Von Dr. *Gustav Adolph.*

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)



Die Zerlegung von Chloralkali durch den elektrischen Strom ist von hoher wirtschaftlicher Bedeutung und hat bekanntlich vor nicht all zu langer Zeit eine tief greifende Umwälzung auf einem wichtigen Gebiete der chemischen Grossindustrie hervorgerufen, indem die Gewinnung von kaustischem Kali und von Chlorkalk fast ausschliesslich den mit Elektrolyse arbeitenden Verfahren anheimgefallen ist. Trotzdem ist die technische Ausbildung der elektrolytischen Herstellung von Chlor und Alkali noch keineswegs abgeschlossen. Den bisher auf diesem Gebiete im Betriebe befindlichen beiden Verfahren, dem Diaphragmen- und dem Quecksilberverfahren, hat sich in neuerer Zeit als drittes das Glockenverfahren zugesellt[1]).

Die Theorie des Diaphragmenverfahrens ist von Foerster und Jorre experimentell klargestellt[2]). Es war nun vorauszusehen, dass die Vorgänge bei dem sogen. Glockenverfahren sich bis zu einem gewissen Grade denen bei der Elektrolyse mit Diaphragma nähern, dass also die bei jenem sich abspielenden Prozesse sich auch durch die bei dieser gewonnenen Erkenntnisse erklären lassen würden. Da sich die Annahme bestätigt hat, so will ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich zum experimentellen Teil übergehen.

I. Versuche mit Platinanoden.

Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, wurde zuerst mit Platinelektroden gearbeitet. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 205. In ein Standglas A war das nach unten offene glockenförmige Gefäss B eingesenkt, das durch einen mit drei Durchbohrungen versehenen Gummipfropfen luftdicht verschlossen war. Durch die mittlere ging die Stromleitung zu der wagerecht stehenden Anode, einem nach unten gewölbten, feinmaschigen Platindrahtnetz, durch eine der beiden anderen ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, das während des Versuches verschlossen war und dazu diente, am Schluss desselben das im Anodenraum angesammelte Cl durch einen Luftstrom zu verdrängen, und

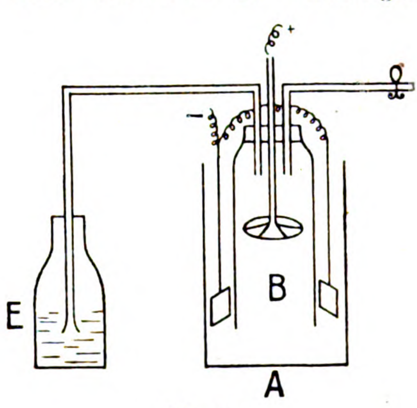


Fig. 205.

durch die dritte endlich ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr, das mit seinem erweiterten Ende in konzentrierte Kalilauge der Vorlage E tauchte, und das während der Elektrolyse gebildete Cl in die Kalilauge leiten sollte. An der Glocke, die schon bei den Versuchen von Foerster und Sonneborn verwendet wurde[1]), war von 50 zu 50 ccm eine Teilung angebracht, die von oben nach unten mit fortlaufenden Nummern versehen war. Je zwei Teilstriche waren voneinander 1 cm entfernt. Als Kathoden dienten zwei 9 cm lange und 6 cm breite senkrecht eingehängte Platinbleche, welche ausserhalb der Glocke und unter deren unterem Rande angebracht waren. Die so hergerichtete Zelle wurde mit einem Kupfervoltameter und einem Ampèremeter in den Stromkreis

1) Engl. Patent Nr. 16129. Im Auszug: Zeitschrift für Elektrochemie, Jahrg. V, S. 407. Ferner Häussermann: Die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis, Dinglers Polytechn. Journ. **315**, 475.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 158.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 597.

eingeschaltet; zur Spannungsmessung konnte ein Voltmeter angelegt werden.

Nach der Unterbrechung der Elektrolyse wurde das im oberen Anodenraum befindliche Chlor durch einen Luftstrom verdrängt, und in einer Waschflasche, in der sich konzentrierte Jodkaliumlösung befand, aufgefangen. Nun wurden zur Prüfung auf Alkali, Chlorat, Hypochlorit, freie unterchlorige Säure oder Salzsäure aus den einzelnen Flüssigkeitsschichten aus der Anodenglocke Proben genommen und untersucht. Dann wurde die scharf abgegrenzt erscheinende, mit Chlorgas gesättigte obere Zone der Anodenlauge abgehebert und alsdann durch diese Flüssigkeit ein kräftiger Luftstrom geleitet und das verdrängte Chlor ebenfalls noch in der vorher erwähnten Waschflasche aufgefangen. In dieser vom absorbierten Chlor befreiten Anodenlösung konnte dann die Gesamtmenge des in ihr enthaltenen Hypochlorits, der unterchlorigen Säure und des Chlorats bestimmt werden. Das in der vorgelegten Kalilauge absorbierte Chlor wurde durch Destillation eines abgemessenen Teils der Lösung mit Salzsäure und Auffangen des entweichenden Chlors in Jodkaliumlösung bestimmt, das Hypochlorit nach dem Verfahren von Penot mittels arseniger Säure. In der bei dieser Operation erhaltenen Lösung wurde nach Ansäuern mit chlorfreier HNO_3 die Chloridkonzentration nach Volhard bestimmt. Wieviel Hypochloritsauerstoff in Gestalt freier $HOCl$ in der Lösung sich befand, wurde nach der Methode von Foerster und Jorre in der Weise gefunden, dass nach Zugabe von neutralisiertem H_2O_2 die hierbei etwa gebildete HCl mit Natronlauge titriert wurde. Durch Titration eines aliquoten Teils der Kathodenlauge mit $^n/_{10}\, H_2SO_4$ konnte sämtliches gebildete Alkali bestimmt werden. Nach den angegebenen Methoden konnte also die während der Elektrolyse gebildete Menge der einzelnen Reaktionsprodukte ermittelt werden, und mit Hinzuziehung des im Kupfervoltameter niedergeschlagenen Kupfers liess sich dann leicht der zu ihrer Erzeugung aufgewandte Anteil der Stromarbeit berechnen.

Wie schon bei der Elektrolyse mit Diaphragma gezeigt ist, kommt für Verluste an der theoretisch berechneten Stromausbeute ausser anderen Vorgängen vor allem die Beteiligung der Hydroxyl-Ionen an der Stromleitung und deren Reaktionsfähigkeit mit Chlor in Betracht. Ist also den Hydroxylen keine Zeit gelassen, bis zur Chlorzone vorzudringen, so muss die theoretisch geforderte Ausbeute gewonnen werden, eine Folgerung, die durch die nachfolgenden beiden Versuche bestätigt wird.

Flüssigkeit: 1100 ccm; Salzkonzentration 25,06 % KCl.

Anode: zwischen Teilstrich 4 und 5.

Kathoden bei Teilstrich 11,5.

Stromstärke: 1 Amp. bei 4,4 Volt.

	Dauer in Stunden	Konzentration d. KOH in ccm $^1/_{10}\, H_2SO_4$ 1 ccm =	Während des Versuches im Cu-Voltameter abgeschiedene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Stromausbeute	Gesamtausbeute an Cl in g als aktiver Sauerstoff	Stromausbeute
Versuch I	$3^1/_2$	2,3	4,1	7,20	99,86	1,025	99,5
Versuch II	7	4,4	8,15	14,27	99,15	2,03	99,02

	Alkalischicht in der Anodenglocke stieg bis Teilstrich	Chlorzone reichte bis Teilstrich	Hypochlorit oder freie $HOCl$	Chlorat
Versuch I	10,5	6,5	konnte nicht nachgewiesen werden	konnte nicht nachgewiesen werden
Versuch II	7,5	6,5	Spuren in der Grenzschicht	Geringe Mengen

Während also bei Versuch I noch eine breite, vom Teilstrich 10,5 bis 6,5 reichende Trennungsschicht zwischen den am weitesten vorgedrungenen OH-Ionen und der Chlorzone sich befand, so dass kein Verlust an Alkali eintreten konnte, zeigt Versuch II, dass infolge der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen eine solche breite, ideale Trennungsschicht nur verhältnismässig kurze Zeit bestehen kann, so dass schon, als die Kathodenlauge nur etwa 0,44 fach normal war, die OH-Ionen den freies Chlor enthaltenden Teil der Anodenlauge fast erreicht hatten.

Geschieht dies, so treten genau die Verhältnisse ein, welche beim Diaphragmenprozess die Veränderung der Ausbeute und die Entstehung der Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraum herbeiführen. Dies lehrt folgender Versuch.



Versuch III. Salzkonzentration: 20,51 % KCl.

Während des Versuches im Cu-Voltameter abgeschiedene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Gesamtausbeute an Cl als aktiver O in g	Gesamtausbeute an Chloratsauerstoff in g	Gesamtausbeute an Hypochloritsauerstoff in g
22,05	37,99	5,412	0,06	0,03
Stromausbeute	97,62 %	97,68 %	1,08 %	0,54 %

Einzelne Schichten der Anodenlösung. Es gebrauchte 1 ccm aus

Teilstrich	n/10 H_2SO_4	n/10 As_2O_8	n/10 Alkali	n/10 $Na_2S_2O_3$	n/10 $AgNO_3$
11	10,7 ccm	—	—	—	23,3 ccm
9	8,9 „	—	—	—	—
7	2,45 „	—	—	—	23,1 „
6	—	0,25 ccm	—	—	—
5,5	0,1 „	1,2 „	—	1,4 ccm	16,25 ccm
3	—	—	0,15 ccm	0,4 „	11,0 ccm
2	—	—	0,15 „	0,4 „	11,5 „

Die in der Anodenglocke auftretenden Verhältnisse entsprechen also thatsächlich der oben

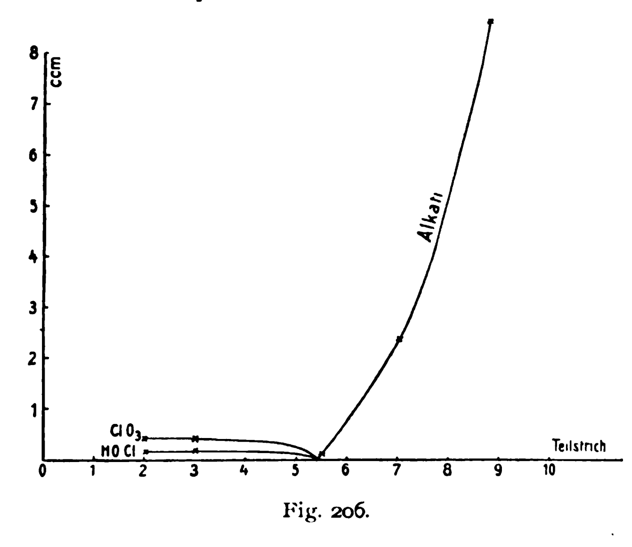


Fig. 206.

gemachten Annahme und werden durch beistehende Kurventafel (Fig. 206) noch besonders deutlich veranschaulicht.

Sehr interessante Ergebnisse wurden erhalten, als Versuche wie die vorstehenden bei 70° vorgenommen wurden. Zu erwarten war, dass jetzt infolge der höheren Beweglichkeit der Ionen schon bei Alkalikonzentrationen, bei denen für niedere Temperatur noch eine breite, neutrale Grenzzone hervortrat, eine Vermischung der Kathoden- und Anodenlauge eintreten würde. Diese Annahme bestätigte sich vollkommen. Die Versuchsbedingungen waren genau dieselben wie die bei Versuch I angegebenen, nur befand sich in diesem Falle die Zelle in einem Wasserbade, dessen Temperatur auf 70° gebracht wurde; sobald sie konstant geworden war, ward der Strom eingeschaltet. Die Spannung war dann, wie erwartet, niedriger als bei den Versuchen bei Zimmertemperatur, und zwar um 1 Volt; merkwürdigerweise zeigte es sich, dass nach Beendigung des Versuches die Chlorzone bis fast zum unteren Rande der Anodenglocke vorgedrungen war. Also nicht allein die erhöhte Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, sondern auch die vermehrte Diffusionsfähigkeit des gelösten Chlors vermindern die Ausbeute. Diese war denn auch für das Alkali bis auf 35 % zurückgegangen, und es befanden sich in der Kathodenlauge Hypochlorit und Chlorat. Im ganzen waren 19 % der Stromausbeute zur Bildung von Hypochloritsauerstoff und 13 % zur Chloratbildung verbraucht. Der Versuch wurde nochmals wiederholt, und da zeigte sich, dass, trotzdem die Kathodenlauge erst eine schwach alkalische Reaktion zeigte, dennoch schon Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde, dass also gelöstes Chlor sehr schnell den Elektrolyten durchdringt.

II. Versuche mit Kohlenanoden.

a) Versuche mit hoher und schmaler Glocke.

Im folgenden wurden nun, um die Versuche den Verhältnissen der Technik anzupassen, statt der Platinanoden solche aus Kohle verwendet. Vorversuche bei Zimmertemperatur ergaben das überraschende Resultat, dass unter solchen Umständen eine sehr viel höhere Alkalikonzentration als bei den früheren Versuchen im Kathodenraume erreicht werden kann, ohne dass die die Anodenlösung abgrenzende neutrale Schicht verschwindet und Hydroxyle in die Anodennähe gelangen. Trotzdem blieben die Stromausbeuten an Alkali und Chlor hinter dem theoretischen Werte zurück. Als Grund dieser Erscheinung wurde bald erkannt, dass die Kohle als Anode stets die Entwicklung von Sauerstoff, bezw. Kohlensäure und gleichzeitig die Bildung freier Salzsäure in der Anodenlösung bedingt. Die von dieser nach der Kathode zu wandernden H-Ionen fangen nun die entgegenkommenden Hydroxyle ab, so dass an einer bestimmten, sich scharf markierenden Stelle die Alkalischicht durch eine schmale neu-

trale Fläche begrenzt wird. So sind die Hydroxyle daran verhindert, in den Anodenraum vorzudringen; da sie dabei aber verloren gehen, sind auch die Verminderungen der Stromausbeute erklärt.

Da diese Verhältnisse für das Glockenverfahren offenbar wesentlich sind, so wurde zu ihrer sicheren Feststellung die Versuchsanordnung in der Weise getroffen, dass sämtliche bei der Elektrolyse auftretenden Produkte quantitativ bestimmt werden konnten.

Es wurde deshalb ein Apparat konstruiert, wie ihn Fig. 207 veranschaulicht. Als Zelle diente wiederum die schon im Anfang der Abhandlung beschriebene, nur war in diesem Falle ausser der Anodenglocke auch das Kathodengefäss mittels Gummipfropfen luftdicht verschlossen.

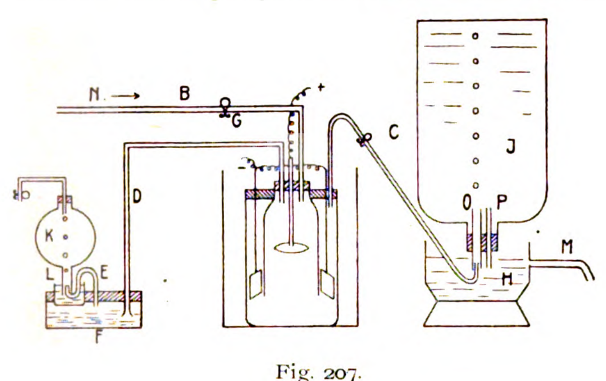


Fig. 207.

Die als Anode verwandte Kohlenplatte war eine gute Kunstkohle, die unten von der Mitte nach den Seiten hin sanft abgeflacht und überdies zum ungehinderten Abziehen der Chlorgase noch mit Löchern versehen war. Als Stromzuleitung diente eine, vorher in Paraffin ausgekochte, dochtlose Bogenlampenkohle, die in die Mitte der Anode scharf hineingedreht, und deren anderes Ende, des besseren Kontaktes halber, verkupfert war. Vor Beginn der Elektrolyse wurde Stickstoff, der aus einem Gemisch von Natriumnitrit, Salmiak und Natriumbichromat hergestellt und durch pyrogallussaures Kalium von den letzten Spuren Sauerstoff befreit war, aus einem Gasometer durch das Zuleitungsrohr *B* in die Anodenglocke geleitet, nachdem vorher bei *C* abgequetscht war, um eine Niveauverschiebung im Anoden- und Kathodenraum zu verhindern. Sobald der Stickstoff sämtliche Luft aus der Anodenglocke und aus dem Gefäss *F*, in dem sich Alkalilauge zur Absorption des entweichenden Chlors befand, verdrängt hatte, wovon ich mich jedes Mal erst durch eine Analyse überzeugte, konnte bei *G* abgequetscht, bei *C* geöffnet und der Strom eingeschaltet werden. Es wird dann Kalium an der Kathode abgeschieden und bildet KOH, während der Wasserstoff durch eine zweimal gebogene Glasröhre entweicht und in der circa 16 Liter Wasser fassenden Glasflasche *J* aufgefangen wird. Den an der Anode sich entwickelnden Gasen, wie Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, ist durch die Röhre *D* Gelegenheit gegeben, aus der Zelle zu entweichen. Das Chlor und die Kohlensäure wurden durch eine ziemlich konzentrierte Alkalilauge aufgefangen, während der Sauerstoff nach Verdrängung des Stickstoffes in der Vorlage *F* durch das Rohr *E* in die mit Wasser gefüllte Kugel *K* entwich. Durch das Sättigen der die Anode umgebenden Salzlösung mit Chlor im Anfang der Elektrolyse tritt eine kleine Druckverschiedenheit auf, infolgedessen die Niveaus der Kathoden- und Anodenflüssigkeit eine Verschiebung erleiden, die jedoch durch richtiges Einstellen der Höhe der Flüssigkeitsschichten in *L* und *H* leicht vermieden werden konnten. Ein genaues Einstellen gelang dann durch Drehen des gleichzeitig als Heber dienenden Ueberlaufes *M*. Wurde z. B. die Ausflussöffnung ein wenig in die Höhe gehoben, so konnte das durch den entwickelten Wasserstoff aus der Flasche *J* verdrängte Wasser momentan nicht ablaufen und musste so den Druck der Wassersäule in *H* erhöhen; der umgekehrte Fall musste natürlich durch Senken der Ausflussöffnung eintreten. Am Schluss des Versuches wurde durch eines der angegebenen Mittel die Kathodenflüssigkeit auf eine bei Beginn des Versuches angebrachte Marke eingestellt und dann bei *C* abgequetscht. Darauf wurde in den Apparat wieder so lange Stickstoff eingeleitet, bis alles Cl, O und CO_2 aus der Anodenglocke und aus der Vorlage *F* verdrängt war. Selbstverständlich waren die Niveauschwankungen im ganzen nur sehr geringe und wurden nach Möglichkeit vermieden. Das in der Vorlage *F* absorbierte Cl wurde wie bei den früheren Versuchen bestimmt, die Kohlensäure dagegen in der Weise, dass nach Beendigung des Versuches die Lauge auf 2 Liter aufgefüllt, und dann 100 ccm nach vorheriger

Zugabe von H_2O_2 mit normaler H_2SO_4 und Methylorange titriert wurden. Darauf wurden 400 ccm derselben Lösung mit 50 ccm $BaCl_2$ versetzt, auf 500 verdünnt und dann nach Abscheidung des $BaCO_3$ wiederum 100 ccm titriert. Hieraus wurde dann nach Abzug der schon vor dem Versuch in der Kalilauge bestimmten Kohlensäure die Menge der während der Elektrolyse entstandenen berechnet. Der in der Kugel K aufgefangene Sauerstoff wurde mittels einer Kupferpipette bestimmt. Die mit Chlor gesättigte obere Anodenlösung wurde mittels eines Hebers abgehoben und in Kalilauge, die später auf 500 ccm verdünnt wurde, aufgefangen. Sehr einfach gestaltete sich die Bestimmung des aufgefangenen Wasserstoffes. Die Flasche J wurde vor Beginn des Versuches mit H_2O gefüllt und gewogen. Nach Beendigung desselben wurde das Rohr O verschlossen und an die Röhre P ein Gummischlauch, an dessen anderem Ende sich ein kleiner Trichter befand, befestigt. Durch Nachfüllen von Wasser wurden die Niveaus in der Flasche und im Trichter auf gleiche Höhe gebracht und dann der Schlauch direkt unter der Röhre P abgequetscht. Die Flasche brauchte dann nur noch gewogen zu werden, um aus dem Gewichtsverlust das Volumen des entwickelten Wasserstoffes zu finden.

Die so erhaltenen Resultate waren folgende:

Konzentration der Salzlösung: 27,86 % KCl (1 ccm = 37,35 $n/_{10}$ $AgNO_3$).

Dauer des Versuchs: 24 Stunden.

Kathoden bei Teilstrich 11,5.

Stromstärke: 1 Amp. bei 4,0 bis 4,5 Volt bei 17°.

Anodenfläche: 42 qcm.

		Während des Versuches im Cu-Voltameter abgeschiedene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Auf 0° und 760 mm Druck reduziertes Wasserstoffvolumen in Litern	Gesamtausbeute an Cl in g als aktiver Sauerstoff	Gesamtausbeute an Chloratsauerstoff in g	Auf 0° und 760 mm Druck reduziertes Sauerstoffvolumen in ccm	Gesamtausbeute an CO_2 in g
Versuch IV		29,20	47,94	10,242	6,894	0,104	89,21	0,0638
	Stromausbeute		%	%	%	%	%	%
			92,97	99,90	94,06	1,41	1,72	3,1
					100,29 %			
Versuch V		29,49	48,24	10,351	6,86	0,111	93,92	0,0716
	Stromausbeute		%	%	%	%	%	%
			92,68	100,0	92,57	1,49	1,81	3,51
					99,38 %			

Konzentration der Kathodenlauge.

	1 ccm verbrauchte			
	oben	Mitte	unten	
Versuch IV	9,1	9,3	8,8	ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4
Versuch V	8,9	9,2	9,0	ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4
	34,0	34,2	34,1	ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

Untersuchungen von je 1 ccm der einzelnen Schichten der Anodenglocke.

Versuch IV.

Teilstrich	ccm $n/_{10}$ H_2SO_4	ccm $n/_{10}$ As_2O_3	ccm $n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	ccm $n/_{10}$ $NaOH$	
12	8,3	—	—	—	—
11	—	Mit JK-Stärke keine Blaufärbung nach Zusatz von $KHCO_3$	—		—
10	5,5		—	-	—
9	3,5		—	—	—
8	1,15	"	—	—	—
7,5	nichts	"	—	--	.
7	—		0,1	0,45	—
5	—	"	0,6	1,10	-
3	—		0,8	1,05	—
2	—		—	1,00	—

Versuch V.

Teilstrich	ccm $n/_{10}$ H_2SO_4	ccm $n/_{10}$ As_2O_3	ccm $n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$	ccm $n/_{10}$ $NaOH$	ccm $n/_{10}$ $AgNO_3$
12	8,6	Keine Reaktion auf Jodkaliumstärke.			
11	—		—	—	33,15
10	5,9		—	—	33,30
9	3,7				
8	1,5				
7,5	nichts		—	—	33,20
7	--		0,15	0,4	33,40
5	—		0,7	1,5	24,4
3	—		1,15	1,5	15,5

Die vorstehenden Versuche zeigen eingehend das Wesen der Vorgänge, welche die Trennung von Kathoden- und Anodenlösung beim Glockenverfahren bedingen. Dass an der Kathode kein anderer, etwa die Ausbeute herabmindernder Vorgang als die allbekannte Bildung von Alkalihydrat und Wasserstoff auftritt, lehrt die Thatsache, dass die Stromausbeute an Wasserstoff die theoretische ist.

Dem Alkaliverlust entspricht ein Chlorverlust in etwa der gleichen Höhe. Neben Chlor aber tritt Sauerstoff auf, der teils in Gestalt von Chlorat, teils von Kohlensäure, teils in freier Form zur Erscheinung gelangt. Weshalb seine Menge an Kohle ungleich grösser ist, als an Platinanoden bei ungefähr gleicher Chloridkonzentration, die bei obigen Versuchen nicht unter 1,5 fach normal herabging, soll hier nicht erörtert werden. Es genügt, darauf hinzuweisen, dass

die aufgetretenen Sauerstoffmengen insgesamt gerade den Chlorverlust decken. Da aber Sauerstoff an der Anode nur unter gleichzeitiger Salzsäurebildung in der Anodenlösung entladen werden kann, so bedeutet der Umstand, dass 6 bis 7% der anodischen Stromarbeit Sauerstoff liefern, auch, dass der gleiche Bruchteil der Stromarbeit Salzsäure gebildet hat. Von der hiernach erforderlichen Menge freier Salzsäure findet sich aber weniger als die Hälfte am Schluss des Versuches noch in der Anodenlösung vor. Bei der grossen Wanderungsgeschwindigkeit der H-Ionen haben diese stets in verhältnismässig sehr hohem Grade den Transport des positiven Stromes auf sich genommen. Dabei begegnen sie den aus der Kathodenlauge heranwandernden Hydroxyl-Ionen und werden von ihnen neutralisiert. So erscheint an einer bestimmten Stelle eine neutrale, nach unten zu durch eine alkalische, nach oben zu durch eine saure Schicht begrenzte Fläche. Auffallend ist es, dass die Alkali-Ausbeute stets gleich oder etwas kleiner als die Chlorausbeute gefunden wurde, während doch zu erwarten war, dass verhältnismässig mehr Alkali als Chlor erhalten werden sollte, da ja nicht alle im Anodenraume auftretende Säure neutralisiert wird. Der Grund liegt in einer nicht unerheblichen Ungenauigkeit der Alkalibestimmung, da es schwer war, die chlorhaltige Anodenlauge ganz scharf von der Kathodenlauge abzuhebern; es wurden meist kleine Alkalimengen mit abgehebert. Die Chloridkonzentration in der Umgebung dieser Grenzschicht zeigt nur eine geringe Verminderung nach der Anode zu; erst in deren unmittelbarer Umgebung und über ihr tritt sie stärker hervor. Da ein Vordringen von Hydroxyl-Ionen in die chlorhaltige Anodenlauge unterbleibt, tritt auch nirgends Hypochlorit oder unterchlorige Säure in merklicher Menge auf, und das Chlorat ist im Sinne der bisher herrschenden Ansicht als primär gebildet aufzufassen.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, inwieweit die Stromausbeute sich ändern würde, wenn man auf höhere Alkalikonzentration als bei den früheren Versuchen hinarbeitet. Zu erwarten war, da dann die Hydroxyl-Ionen in grösserem Umfange an der Stromleitung teilnehmen, anderseits aber die weiter fortschreitende Erschöpfung der anodischen Chloridkonzentration eine verstärkte Salzsäurebildung herbeiführen muss, dass die Stromausbeute abnehmen, dabei aber eine neutrale Zwischenschicht sich wiederum, und zwar an einer verhältnismässig wenig gegen früher veränderten Stelle, ausbilden würde.

Versuch VI, bei dem die Kathodenlauge auf eine doppelt so hohe Konzentration wie früher gebracht wurde, erläutert die Wechselwirkung dieser Einflüsse.

Im Cu-Voltameter niedergeschlagene g Cu	Konzentration der Alkalilauge 1 ccm =	Gesamtausbeute an KOH in g	Stromausbeute	Gesamtausbeute an Cl als aktives O in g	Stromausbeute
55,0	21,1 n_{10} H_2SO_4	84,5	87,03 %	12,10	87,4 %

Die Grenzschicht, welche sich wie bei allen diesen Versuchen dem Auge deutlich verriet durch einen weisslichen Niederschlag der aus der Asche der Kohle gelösten, durch das kathodische Alkali aber wieder gefällten Stoffe, befand sich am Schluss dieses Versuches bei Teilstrich 6,6; sie war also nur etwa einen Teilstrich nach der Anode zu verschoben gegen die Stellung, welche sie am Ende der vorigen Versuche inne hatte.

Bisher war die Anode bei Teilstrich 5 angebracht, d. h. 8 ccm vom unteren Rande der Glocke. Es war nun zu versuchen, ob eine Annäherung der Anode an den unteren Rand der Glocke eine Verminderung der Spannung herbeizuführen erlaubte, ohne dass dadurch gleichzeitig die Stromausbeute schlechter würde. Das war in der That möglich. Der von mir benutzte Apparat arbeitete in Bezug auf die Badspannung am vorteilhaftesten, wenn die Kohle bis Teilstrich 7,3 gesenkt wurde, d. h. vom unteren Rande der Glocke circa 5,7 ccm entfernt war. Da im Verlaufe der Elektrolyse eine um so stärkere Verarmung der Anodenlauge an Chlorid erfolgt, je länger der Versuch fortgesetzt wird, so sind aus den für die Spannung bei den Versuchen IV, V und VII gemachten Beobachtungen nur die Anfangswerte vergleichbar.

Versuch VII.

1 Amp. bei 3,80 bis 4,20 Volt.

Während des Versuches im Cu-Voltameter abgeschiedene g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Gesamtausbeute an Chlor als aktiver Sauerstoff in g	Gesamtausbeute an Chloratsauerstoff in g	Konzentration der Alkalilauge
55,80	83,89	11,96	0,628	2,0 normal
Stromausbeute in %	85,16	85,24 %	4,49	

Untersuchungen der einzelnen Schichten der Anodenglocke.

Es gebrauchte 1 ccm von

Teilstrich	ccm n/10 H_2SO_4	ccm n/10 As_2O_3	ccm n/10 $NaOH$	ccm n/10 $Na_2S_2O_3$	ccm n/10 $AgNO_3$
10,5	15,3	—	—	—	—
8,5	7,9	0,1	—	—	—
7,5	1,9	0,9	—	—	—
7,25	nichts	0,95	—	—	—
6,5	—	—	1,0	5,0	9,1
4,5	—	—	1,2	5,0	—
2,5	—	—	1,3	4,95	—

Eine weitere Verminderung der Spannung liess sich noch dadurch erreichen, dass die bei allen bisherigen Versuchen verwandten senkrecht angebrachten Platinbleche durch einen 8 mm dicken Eisendraht ersetzt wurden, welcher die Glocke in einem Abstande von 1 cm von ihrem unteren Rande umgab. Es gelang so, die Spannung bis auf 3,46 Volt herabzudrücken.

Die Möglichkeit, durch Anwendung eines erwärmten Elektrolyten an Spannung zu sparen, erscheint nach den im Abschnitt I mitgeteilten Erfahrungen als ausgeschlossen. Trotzdem wurde diese wichtige Frage noch besonders geprüft. Dabei zeigte sich, dass die Verhältnisse bei Anwendung von Kohlenanoden noch ungünstiger lagen als an Platinanoden. Bei Verwendung einer immerhin guten Kunstkohle konnte überhaupt weder freies Chlor noch Alkali nachgewiesen werden, und auch nur ein geringer Teil der Stromarbeit war zur Bildung von Hypochlorit (0,44 %) und Chlorat (9,79 %) verwendet worden, während Kohlensäure aus dem Anodenraum entwich. Etwas günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Anwendung einer guten Retortenkohle, bei der 1,31 % der Stromausbeute zur Bildung von Hypochlorit und 25,36 % von Chlorat verwandt wurden. Durch die schnelle Ausbreitung des frei werdenden Chlors nach dem Kathodenraume zu gestalten sich hier die Verhältnisse denen ähnlich, welche wir bei Benutzung von einander gegenüberstehenden Elektroden bei der Chloralkalielektrolyse ohne Diaphragma zu beobachten gewöhnt sind.

b) Versuche mit flacher und breiter Glocke.

Bei der bis jetzt benutzten Anordnung war die Höhe der im Elektrolysiergefäss befindlichen Flüssigkeitsschicht im Verhältnis zum Querschnitt eine ziemlich beträchtliche. Der Grund für diese Anordnung lag darin, dass sie die Verfolgung der Vorgänge während der Elektrolyse an möglichst vielen zwischen Kathode und Anode gelegenen Stellen erlaubte. Will man aber nach dem Glockenverfahren wirklich Alkali herstellen, dann ist das Arbeiten mit verhältnismässig hohen Flüssigkeitsschichten unpraktisch. Da, wie früher gezeigt ist, die obere Anodenlösung durch die Elektrolyse bald an Chlorid verarmt, also leichter, die Kathodenflüssigkeit aber spezifisch immer schwerer wird, so konnte sie die Anodenlösung in die Höhe drücken und so sich der Anode nähern. Diese Verschiebungen werden um so grösser sein, je höher die Flüssigkeitsschichten sind. Da aber, um Verluste zu vermeiden, darauf hingearbeitet werden muss, die Kathodenlauge von der Anode möglichst fern zu halten, so wird man zweckmässig mit weiteren und flacheren Gefässen arbeiten, als es bei den früheren Versuchen geschah.

Es wurde deshalb der Apparat folgendermassen eingerichtet:

Als Kathodengefäss wurde eine abgesprengte Flasche von 19 cm Durchmesser verwendet, an der in einer Höhe von 11 ccm ein Ueberlauf angebracht war. Die Glocke hatte einen Durchmesser von 13 cm, und die wie bei den früheren Versuchen vorbereitete Kohle, welche eine Oberfläche von 54 qcm besass, war vom unteren Rande der Glocke 7 cm entfernt. Als Kathode diente wieder ein 8 mm dicker Eisendraht, der die Glocke in einem Abstande von 1 cm von ihrem unteren Rande umschloss. Der Apparat wurde mit $2^1/_2$ Liter kalt gesättigter Chlorkaliumlösung beschickt. Die Kathodenlauge wurde innerhalb 48 Stunden auf zweifach normale Alkalität gebracht, und die Spannung stieg bei 2 Amp. Stromstärke in der ersten Stunde von 3,80 bis 3,91 Volt, und dann allmählich bis zum Schluss des Versuches bis 4,08 Volt. Im übrigen waren die Verhältnisse und Ausbeuten genau so, wie die bei dem vorigen Versuche angegebenen. Besondere Aufmerksamkeit wurde hier nur noch den Aenderungen der Chloridkonzentrationen im Kathoden- und Anodenraume geschenkt. Es gelangte eine 27,52 prozentige KCl-Lösung zur Verwendung, und nach Beendigung des Versuches war die Chloridkonzentration der Kathodenlauge 20,58 % und der Anodenlauge 8,50 %. Die Grenzschicht stellte sich 4 cm vom unteren Glockenrande ein.



Die besonders starke Verarmung der Anodenlauge an Chlorid ist vor allem dadurch bedingt, dass der Anodenraum viel kleiner als der Kathodenraum ist. Diese Verarmung hat aber mancherlei Uebelstände im Gefolge. Ausser der oben schon erwähnten Vermehrung der Spannung kommt eine erhöhte Sauerstoff-, bezw. Kohlensäureentwicklung zu stande, und dem stärkeren Angriff der Kohle zufolge fallen kleine Teilchen derselben herab in die den Boden der Zelle erfüllende alkalische Lauge und geben an diese sie bräunlich färbende Substanzen ab. Hält man aber im Anodenraume eine konstante höhere Chloridkonzentration aufrecht, so lassen sich diese Unzuträglichkeiten sehr einschränken.

Man erreicht dieses Ziel dadurch, dass man kontinuierlich arbeitet, d. h. fortwährend Chloridlösung in den Anodenraum einfliessen lässt, und die entsprechende Flüssigkeitsmenge ebenso kontinuierlich dem Kathodenraum entzieht. Da hier Alkalilauge von gewünschter Stärke abfliessen soll, so ist die Geschwindigkeit der Laugenbewegung durch die benutzte Stromstärke unter Berücksichtigung der zuvor für diese Alkalikonzentration bestimmten Stromausbeute gegeben. Unter diesen Gesichtspunkten wurde der folgende Dauerversuch mit dem vorher beschriebenen Apparat durchgeführt. Der Versuch dauerte 7 Tage bei einer Stromstärke von 2 Amp.; die angewandte Salzlösung, mit der der Apparat zuerst beschickt wurde, betrug $2^1/_2$ Liter. Die während des ganzen Versuches gebrauchte Lösung war in Bezug auf KCl 27,52prozentig. Es wurde nun zuerst 2 Tage lang elektrolysiert und so die Kathodenlösung auf die Konzentration einer zweifach normalen Alkalilauge gebracht, und dann floss kontinuierlich ein langsamer Strom von Salzlösung in die obere Anodenlösung, während die Kathodenlösung durch einen Ueberlauf abfloss, und zwar betrug die Abflussgeschwindigkeit 1 Liter pro Tag. Die Grenzfläche bildete sich ungefähr 4 cm vom unteren Glockenrande aus. Auf ein Auffangen der Chlorgase wurde dieses Mal verzichtet, da alle früheren Versuche gezeigt hatten, dass die Chlor- und Alkaliausbeute in ungefähr gleichem Verhältnis stehen, und die Absicht bestand, von Zeit zu Zeit die Anodengase zu untersuchen. Auch die Konzentration der abfliessenden Lauge wurde dauernd kontrolliert. Die so erhaltenen Resultate waren folgende:

Während des Versuches im Cu-Voltameter abgeschieden g Cu	Gesamtausbeute an KOH in g	Gesamtausbeute in Prozent
386	559,34	82,10

Die Kalilauge enthielt 0,22 % der Stromausbeute an Hypochlorit und 2,49 % der Stromausbeute an Chlorat. Die Chloridkonzentration der ablaufenden Kathodenlauge betrug im Mittel 17,5 %.

Verlauf der Spannung.		Verunreinigungen des Chlors.		
Nach Stunden	Volt	Stunden	% CO_2	% O
2	4,0	8	2,5	0,6
24	4,08	24	3,2	1,0
48	4,29	32	4,0	3,0
49	4,08	48	10,2	7,3
56	4,00	53	3,6	1,8
72	4,00	72	2,0	1,6
7 Tagen	4,00	7 Tagen	2,0	1,4

Man sieht also, wie im ersten Abschnitt des Versuches die Spannung bei gleicher Stromstärke innerhalb der ersten 48 Stunden allmählich ansteigt und das Chlor in der gleichen Zeit immer reicher an Kohlensäure und Sauerstoff wird. Sowie nun aber der Zufluss von Chloridlösung beginnt, sinkt die Spannung wieder auf ihren alten Wert zurück und hält diesen dauernd inne. Auch die Verunreinigungen des Anodengases nehmen jetzt wieder schnell ab und halten sich dann auf einem Betrage, welcher als ein geringfügiger bezeichnet werden kann. Dass dieser von der Natur der benutzten Anodenkohle abhängen muss, ist selbstverständlich. Die Chloridkonzentration in der Anodenlauge unmittelbar unter der Kohle betrug am Schluss des Versuches 20,58 % KCl.

Die Grenzschicht verschiebt sich während der zweiten 24 Stunden des Versuches um etwa $^1/_2$ cm gegen die Anode; nach Beginn des Laugenzuflusses ging sie wiederum ungefähr um die gleiche Strecke zurück und hielt sich hier während des ganzen Versuches. Demgemäss war die Konzentration der abfliessenden Alkalilauge auch fast völlig konstant.

Sie enthält, wie man sieht, kleine Mengen von Hypochlorit, welche offenbar durch das in der Anodenlauge gelöste Chlor in die Kathodenlauge gelangen. Diese sind hier aber sehr nützlich, denn es war unvermeidlich, dass

doch kleine angegriffene Teilchen von der Anode herabfielen; infolgedessen war die abfliessende Lauge schwach bräunlich gefärbt. Dampft man sie zur Abscheidung des *KCl* ein, so wird sie farblos, indem das Hypochlorit die in der Lauge vorhandenen organischen Stoffe verbrennt.

Schluss.

Die hier mitgeteilten Versuche zeigen, dass man nach dem Glockenverfahren Alkalihydratlösungen in viel höherer Konzentration als mit der gleichen Energieausbeute nach dem Diaphragmenverfahren darstellen kann, während die Reinheit des Chlors in beiden Fällen — immer gleiche Stromausbeute angenommen — etwa die gleiche sein dürfte.

Die vorstehend mitgeteilten Versuche wurden unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgeführt. Für die Technik des Glockenverfahrens wäre es vor allem noch von Bedeutung, nicht nur die Bedingungen für günstige Stromausnutzung, sondern auch diejenige für die beste Salzausnutzung zu ermitteln. Die gesättigte Salzlösung, von der ich stets ausging, dürfte aus mannigfachen Gründen für technische Verhältnisse durch etwas verdünntere Laugen zu ersetzen sein. Die Absicht aber, die für die Theorie des Glockenverfahrens wichtigsten Gesichtspunkte zu gewinnen, halte ich für erreicht, nachdem festgestellt und eingehender verfolgt wurde, dass die Trennung von Kathoden- und Anodenlösung beim Glockenverfahren zu einem wesentlichen Teil auf der im Anodenraum an Kohlenanoden auftretenden freien Salzsäure beruht.

Zum Schluss möchte ich nicht verfehlen, Herrn Professor Foerster für seine Unterstützung und das bereitwillige Entgegenkommen, das er mir bei Durchführung dieser Arbeit in jeder Weise hat zu teil werden lassen, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen: 26. März.)

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION AROMATISCHER MONONITROKÖRPER ZU AMINEN.

Von *K. Elbs* und *F. Silbermann*.

Zwei Patente von C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim (D. R.-P. Nr. 116942 und 117007) geben uns Veranlassung, Ergebnisse von Versuchen zu veröffentlichen, deren Reihe noch nicht abgeschlossen ist.

Alle bisherigen Versuche über die elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokohlenwasserstoffe in saurer Lösung haben gezeigt, dass die einfachen Amine je nach den Versuchsbedingungen bald ganz untergeordnet, bald reichlich, niemals aber glatt als ausschliessliche Reaktionsprodukte auftreten [1]).

Die von dem einen von uns gemachte Beobachtung, dass der Ersatz der Platinkathode durch eine aus Zink die Bildung von Anilin aus Nitrobenzol wesentlich begünstige, hatte dazu geführt, dem Elektrolyten lösliche Zinksalze zuzusetzen, und der Erfolg war, unter Anwendung einer beliebigen Kathode, der nämliche wie bei einer Zinkkathode. Daraufhin blieben die Versuche zu Gunsten anderer, im Augenblick wichtigerer, sechs Jahre liegen und wurden erst 1899 wieder aufgenommen.

Hierbei zeigte sich, dass, sobald überhaupt ein Zinksalz im Elektrolyten vorhanden war, stets in befriedigender Ausbeute Amin entstand, dass jedoch die Erwartung, diese Amine in Gestalt einheitlicher, schwerlöslicher und während der Reduktion sogleich krystallin ausfallender Zinkdoppelsalze zu gewinnen, sich nicht erfüllte. Es schieden sich zwar reichlich Zinkdoppelsalze aus, dieselben waren aber nicht einheitlich, sondern bestanden aus Gemengen; beispielsweise bei der Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Chlorzink und Salzsäure im wesentlichen aus einem Gemische der beiden Salze Zinkphenylammoniumchlorid

1) Häussermann, Chem. Ztg. 1893, 129, 209; Elbs, Chem. Ztg. 1893, 209; Zeitschr. f. Elektr. **2**, 472; Gattermann, Bd. **26**, 1844, **27**, 1927, **29**, 3034, 3037, 3040; Gattermann und Koppert, Bd. **26**, 2810; Noyes und Clement, Bd. **26**, 990; Noyes und Dorrance, Bd. **28**, 2349; Voigt, Elektr. Zeitschr. **1**, 162; Löb, Zeitschr. f. Elektr. **2**, 533, **3**, 471; Haber und Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 271.

$$Zn < \begin{matrix} NH_2Cl \cdot C_6H_5 \\ NH_2Cl \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

und Phenylammoniumchlorid-Zinkchlorid

$$C_6H_5NH_3Cl \cdot ZnCl_2 + H_2O,$$

entsprechend den bekannten Salzen

$$Zn < \begin{matrix} NH_3Cl \\ NH_3Cl \end{matrix} \text{ und } NH_4Cl \cdot ZnCl_2 + H_2O.$$

Bei der Aufarbeitung der Produkte wurde deshalb auf die Zinkdoppelsalze keine Rücksicht genommen, sondern mit Wasserdampf erst aus der sauren Lösung Spuren vom Nitrokörper abgeblasen, dann nach Uebersättigen mit Soda das Amin übergetrieben, und aus dem Rückstand etwaige Benzidine und Aminophenole mit Aether ausgezogen. Ein Versuch möge als Beispiel dienen:

Anode: Zinkplatte.

Anodenflüssigkeit: Verdünnte Chlorzinklösung.

Kathode: Kupferdrahtspirale von 142 qcm Oberfläche.

Kathodenflüssigkeit: 15 g Nitrobenzol, 25 g Chlorzink, 80 ccm konzentrierte Salzsäure, 120 ccm Alkohol, 35 ccm Wasser.

Bei einer Spannung von 10 Volt steigt die Stromstärke rasch von 9 Amp. auf 15 Amp., erhält sich hier längere Zeit und wird später langsam wieder auf 9 Amp. durch Einschaltung von Widerstand herabgesetzt, um überflüssige Wasserstoffentwicklung zu vermeiden. Die warm eingefüllte Kathodenflüssigkeit gerät bald ins Sieden, färbt sich dunkelviolettbraun, hellt sich aber schliesslich wieder auf, wenn etwas mehr als die berechnete Strommenge (19,7 Ampèrestunden) zugeführt ist.

Die Ausbeute an Anilin beträgt 66 bis 75 % der theoretischen; daneben entstehen 1 bis 1,5 g Benzidin, geringe Mengen von *p*-Aminophenol und von *p*-Chloranilin, also Stoffen, die man auf Grund der Versuche von Häussermann, Gattermann, Löb und Haber erwarten musste. Lässt man das Chlorzink aus der Kathodenflüssigkeit weg, so äussert sich diese Aenderung hauptsächlich in der Zunahme des *p*-Chloranilins, dessen Gewicht 2 g erreichen kann; ersetzt man schliesslich die Salzsäure durch Schwefelsäure, so steigt das Gewicht des *p*-Aminophenols auf 6 bis 7 g.

Bei den drei Nitrotoluolen ist der Reduktionsverlauf ganz entsprechend; aus *o*-Nitroluol entstehen 65 bis 90 % der berechneten Menge *o*-Toluidin, Spuren von *o*-Tolidin und wenig Aminokresol, sowie Chlortoluidin. Ohne Chlorzinkzusatz in salzsaurer Lösung bildet sich reichlich *p*-Chlor-*o*-Toluidin

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ H & \bigcirc & NH_2 \\ Cl & & H \\ & H & \end{matrix},$$

welches durch seinen Siedepunkt (236°) und den Schmelzpunkt seines Acetylderivates — 140° — charakterisiert ist; in schwefelsaurer statt salzsaurer Lösung wurde festgestellt durch Titration mit Natriumnitrit, dass über 90 % des *o*-Nitrotoluols in Amin umgewandelt werden; davon kommen aber nur 50 bis 60 % auf *o*-Toluidin, einige Prozent auf *o*-Tolidin, der Rest von 20 bis 40 % auf ein Aminokresol, vermutlich von der Struktur

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ H & \bigcirc & NH_2 \\ HO & & H \\ & H & \end{matrix},$$

welches aber mangels eines geeigneten Verfahrens nicht isoliert werden konnte.

p-Nitrotoluol liefert 60 bis 84 % der berechneten Menge *p*-Toluidin; Nebenprodukte treten nur ganz untergeordnet auf; das *m*-Chlor-*p*-Toluidin

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ H & \bigcirc & Cl \\ H & & H \\ & NH_2 & \end{matrix},$$

erkennbar am Schmelzpunkt 105° seines Acetylderivates, bildet sich auch bei Weglassung des Chlorzinks nicht reichlich. In rein schwefelsaurer Lösung tritt bei den für die Reduktion des Nitrobenzols und *o*-Nitrotoluols zulässigen Stromdichten Wasserstoffentwicklung ein, doch erhält man 75 bis 85 % der berechneten Ausbeute von *p*-Toluidin neben etwas Harz.

m-Nitrotoluol giebt 70 bis 80 % der berechneten Menge *m*-Toluidin; von Nebenprodukten konnte nur ein Chlortoluidin nachgewiesen werden; dies entstand in rein salzsaurer Lösung etwas reichlicher, so dass es durch seinen Schmelzpunkt 84°, und die Analyse seines Acetylderivates als das erwartete *p*-Chlor-*m*-Toluidin

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ Cl & \bigcirc & H \\ H & & NH_2 \\ & H & \end{matrix}$$

zu identifizieren war.



Näheres über diese Versuchsreihen findet sich in der Dissertation von F. Silbermann[1]).

Frühere Versuche des einen von uns hatten bewiesen, dass in saurer Lösung unter sonst gleichen Umständen an einer Bleikathode aus Nitrobenzol weit mehr Anilin entsteht, als an einer Platinkathode[2]). Damals war in der Absicht, *p*-Aminophenol zu gewinnen, Eisessig als Lösungsmittel für Nitrobenzol und Schwefelsäure verwendet worden; jetzt wurden die Versuche fortgesetzt und, um Anilin zu erhalten, als Lösungsmittel verdünnter Alkohol verwendet.

Beim Nitrobenzol sowohl wie bei den drei Nitrotoluolen entsprach das Ergebnis den Erwartungen; die einfachen Amine entstanden in sehr guter Ausbeute, und Nebenprodukte, namentlich Benzidine, traten nur in Spuren auf, so dass man die Sulfate der Amine in fast reinem Zustande durch einfaches Eindampfen der Kathodenflüssigkeit (oder durch Abdestillieren des Alkoholgehaltes derselben) erhalten kann.

Als Beispiel die Darstellung von Anilinsulfat aus Nitrobenzol:

Anode: Bleiblech.

Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure von 1,1 spezifischem Gewicht.

Kathode: Mit eingestanzten Löchern versehenes Bleiblech von 20 × 25 cm.

Kathodenflüssigkeit: 20 g Nitrobenzol, 150 ccm Alkohol, 125 ccm verdünnte Schwefelsäure von 1,2 spezifischem Gewicht.

Kathodenstromdichte: 3 bis 6 Amp. auf 1 qdm.

Temperatur: Von 60° bis zum Siedepunkte der Kathodenflüssigkeit.

Badspannung: Von 10 Volt anfänglich sinkend bis etwa 5 Volt.

Durch Titration mit Natriumnitrit lässt sich eine Ausbeute von etwa 90% der berechneten Menge Anilin feststellen, nachdem 26 bis 27 Ampèrestunden Strom zugeführt sind. Man destilliert aus der Kathodenflüssigkeit den Alkohol ab, dampft nötigenfalls noch etwas ein und erhält 19,5 bis 20,5 g krystallisiertes Anilinsulfat, was einer Ausbeute von 86 bis 87% der Theorie entspricht.

o-Nitrotoluol, in gleicher Weise reduziert, geht zu mindestens 90% in *o*-Toluidin über; treibt man aus der alkalisch gemachten Kathodenflüssigkeit die freie Base ab, so erhält man 75 bis 85% der berechneten Menge reines *o*-Toluidin. *m*-Nitrotoluol zeigt qualitativ und quantitativ das nämliche Verhalten wie die *o*-Verbindung; beim *p*-Nitrotoluol sind die Ausbeuten an *p*-Toluidin meist um einige Prozente geringer.

Hiernach dürfte das beschriebene Verfahren für die präparative Darstellung des Anilins und seiner nächsten Homologen der einfachste Weg sein.

Nach den Angaben der beiden eingangs erwähnten Patente wird die glatte Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen in saurer Lösung zu Aminen dadurch erzielt, dass man eine Kathode aus Zinn oder eine zinnsalzhaltige Kathodenflüssigkeit verwendet (D. R.-P. Nr. 116942), oder aber, dass man der Kathodenflüssigkeit Kupfer, Eisen, Chrom, Blei und dergl. in feinpulverigem Zustande oder in Gestalt von Salzen zusetzt (D. R. P. Nr. 117007).

Giessen, im März 1901; Physikalisch-chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 27. März.)

1) F. Silbermann, Ueber die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitrokörper in saurer Lösung. Inauguraldissertation, Giessen 1900.

2) K. Elbs, Zeitschr. f. Elektr. **2**, 472.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber die Konzentration bei den Elektroden in einer Lösung, mit speziellem Bezug auf die Entstehung von Wasserstoff, der durch die Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und schwefliger Säure frei gemacht wird. H. J. S. Sand. Elektrochem. Zeitschr. **7**, 256—258 (1900). Ausländer sollten, wenn sie ihre Arbeiten in deutschen Zeitschriften veröffentlichen wollen, dieselben durch einen Deutschen übersetzen lassen, es kommt sonst gar zu grosser Unsinn zu Tage. In der Ueberschrift schon ist schweflige Säure mit Schwefelsäure verwechselt; „Uebergangswert" von Hittorf giebt es nicht, sondern Ueberführungszahlen; ne... que heisst auf deutsch nicht

„nie“, sondern nur; der Ausdruck „Nebenströme“ ohne nähere Definition ist unverständlich, es scheinen übrigens Nebenreaktionen gemeint zu sein; die Konzentration der Lösung „in“ den massiven Metallelektroden, über die Verf. mehrmals spricht, und die er gern berechnen möchte, dürfte schwer zu ermitteln sein. Auch im übrigen gehört eine sehr grosse Phantasie oder genaue Kenntnis der französischen Abhandlung dazu, um zu erfahren, was Verf. meint. (Vergl. wegen des Inhaltes diese Zeitschr. 7, S. 453.) H. D.

AKKUMULATOREN.

Phosphorsäure ist an Stelle von Schwefelsäure für Bleiakkumulatoren öfter vorgeschlagen worden, aber jeder, der mit ihr experimentiert hat, weiss, dass ihre Verwendung hier absolut ausgeschlossen ist. Wir wollen nur anführen, dass sich bei der Entladung Phosphate bilden, die bei der Ladung nicht oder nur sehr schwer zerlegt werden, auf den positiven Platten sehr rasch — schon nach Stunden — den Kontakt mit dem Träger verlieren und von ihm abfallen. Aber auch im Ruhezustande gehen die Platten in Phosphorsäure rasch zu Grunde. Trotzdem hat es Marino fertig gebracht, sie von neuem zu empfehlen. Er behauptet (D. R.-P. Nr. 116456), der Gebrauch von Schwefelsäure bringe den Nachteil mit sich, dass die durch die Formierung bewirkte Umbildung der aktiven Masse ganz oder teilweise wieder zerstört werde. Dieser Nachteil trete bei Verwendung von Phosphorsäure zwar nicht auf, doch sollen sich die Entladungen dann nur unvollkommen vollziehen. Marino will diesen Uebelstand durch Zusatz von **unterphosphoriger Säure** zur Phosphorsäure vermeiden, wobei das Superoxyd völlig reduziert wird. — Marino vergisst, dass H_3PO_2 mit PbO_2 sofort unter Bildung von neutralem Phosphit $HPbPO_3$ reagiert. Der Inhalt der Patentbeschreibung ist widersinnig und wertlos. —y.

GALVANISCHE ELEMENTE.

Caesar Vogt (Berlin), Engl. Pat Nr. 17337 vom 9. Dezember 1899. Ein **Trockenelement** ist mit einem zweiten grösseren Gefäss umgeben, der Zwischenraum ganz oder teilweise mit isolierender Substanz ausgefüllt, um das Element gegen Stoss zu sichern, oder wenn das äussere Gefäss ein guter Leiter ist, es auch als Leydener Flasche (!) verwenden zu können. E.

E. L. Andersson, U. S. A. Pat. Nr. 638083 vom 28. November 1899. **Galvanisches Element** aus Kohle, Blei, Fluorwasserstoffsäure (!) und irgend einem Depolarisator (auch Luft z. B.). Bei Glasgefässen soll Borofluorwasserstoffsäure verwendet werden. E.

Ph. Delafon, Engl. Pat. Nr. 20471 (1899). Eine Form des Leclanché-Elementes als **Trockenelement.** E.

Siemens Brothers & Co., Engl. Patent Nr. 23813 vom 30. Dezember 1899. Ein **galvanisches Element** ist derart verschlossen, dass die entweichenden Gase durch die Depolarisationsmasse hindurch in eine besondere Gaskammer, die mit poröser Substanz erfüllt ist und von da aus ins Freie gelangen, während Flüssigkeit auf diesem Wege nicht entweichen kann. E.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Verfahren zur Darstellung von Ammoniumperchlorat. D. R.-P. Nr. 112682 (1899) von Dr. A. Miolati. Zur Gewinnung von Ammoniumperchlorat NH_4ClO_4 geht der Erfinder nicht, wie das bisher üblich war, von Natriumperchlorat, sondern von Calciumperchlorat aus. Dieses Salz wird mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid umgesetzt, wobei das schwer lösliche Ammoniumperchlorat ausfällt, während Calciumchlorid in Lösung bleibt. Das Calciumperchlorat wird unter Beachtung der für die Bildung der Chlorate und Perchlorate bekannten Bedingungen durch Elektrolyse einer Chlorcalciumlösung dargestellt, die nach der Umsetzung des Calciumperchlorates mit Ammoniumchlorid wieder zurückerhalten wird.

Das neue Verfahren gestattet also in zwei Reaktionen einen vollständigen Kreislauf:

1. Erzeugung von Calciumperchlorat aus Calciumchlorid.
2. Umsetzung des Calciumperchlorates durch Chlorammonium in Ammoniumperchlorat und Calciumchlorid.

Es werden 55 Teile $CaCl_2$ in verdünnter wässeriger Lösung elektrochemisch in $Ca(ClO_4)_2$ verwandelt, die Lösung durch Eindampfen konzentriert, mit einer warmen konzentrierten Lösung von 54 Teilen NH_4Cl versetzt, das nach dem Abkühlen ausgeschiedene NH_4ClO_4 abfiltriert, die Chlorcalcium enthaltende Mutterlauge durch Kalk von Ammoniak befreit und von neuem der Elektrolyse unterworfen.

An Stelle von Calciumchlorid kann mit ähnlichem Erfolge Magnesiumchlorid benutzt werden. E.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Kempf, **Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon** (D. R.-P. Nr. 117251 vom 10. 11. 99). Bleisuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure oxydiert Benzol zu Chinon. Diese



Reaktion gestaltet sich im elektrolytischen Bade zu einer kontinuierlichen, indem das an einer Bleianode in wässeriger Schwefelsäure bei Stromdurchgang entstehende Bleisuperoxyd in statu nascendi zur stetigen Oxydation von Benzol zu Chinon benutzt wird. Das nach Beendigung der Operation grösstenteils in dem überschüssigen Benzol gelöste Chinon ist sehr rein. Beim Arbeiten mit Diaphragma (Kempf hält ein solches zur Darstellung von Chinon allein für nicht unbedingt erforderlich) kann man das anodisch gebildete Chinon später im Kathodenraume desselben Apparates mit Blei- oder Zinkkathoden in Hydrochinon überführen.

Beispiel: Diaphragma. Anode: Bleischeibe von 3 qdm Oberfläche, mit Bleisuperoxyd überzogen. Kathode? Anodenraum: 150 ccm zehnprozentige wässerige Schwefelsäure, 90 g Benzol. Kathodenraum: zehnprozentige Schwefelsäure. Durch schnelle Rotation der Anode wird das Benzol emulsionsartig verteilt. $J = 3$ Amp., Badspannung = 4 Volt. Die Anodenflüssigkeit samt dem noch unveränderten Benzol wird nach Beendigung der Elektrolyse in den Kathodenraum gebracht und durch frische Benzolemulsion ersetzt. Bei fortgesetzter Elektrolyse erhält man jetzt gleichzeitig Chinon und Hydrochinon; dieses bleibt in der verdünnten Säure gelöst und das allmählich durch Abgabe von Chinon sich entfärbende Benzol kann zu erneuter Oxydation verwandt werden. Nach zweistündiger Versuchsdauer wurden 1,81 g helles Rohhydrochinon erhalten, nach drei Stunden 2,3 g, nach vier Stunden 3,24 g. Der Verbrauch an Benzol schwankte bei diesen Versuchen zwischen 4 und 5 g.

Im Gegensatz zu Kempf kann Ref. in der Verwendung von Bleianoden keine wesentliche Neuerung gegenüber den Angaben von Gattermann und Friedrichs (Ber. **27**, 1942) erblicken. Diese haben mit alkoholischer Schwefelsäure und Platinanode gearbeitet, und zwar, wie wohl aus der Abhandlung hervorgeht und wie Herr Professor Gattermann dem Ref. bestätigt, ohne Diaphragma, da der Versuch nur unternommen war, um die unter gleichen Bedingungen gewonnenen Resultate Renards richtigstellen zu können. Das hierbei nachgewiesene Hydrochinon kann nicht anders als durch kathodische Reduktion des anodisch vorausgebildeten Chinons entstanden sein, und dass die Ausbeuten an Hydrochinon sehr schwach ausfielen, ist selbstverständlich. Ob nun die Chinonbildung an Bleianoden glatter als an Platinanoden vor sich geht, bleibt ohne vergleichende Versuche fraglich, und das um so mehr, als aus dem Inhalt des Patentes nicht klar zu ersehen ist, wie lange Zeit der Oxydationsvorgang in Anspruch nimmt. Unbegreiflich ist die Angabe Kempfs: um zu Chinon zu gelangen, könne man mit oder ohne Diaphragma arbeiten; unmittelbar darauf folgt dann die Vorschrift für die kathodische Reduktion zu Hydrochinon! Zu befürchten bleibt übrigens eine Verstopfung der Poren des Diaphragmas mit Chinhydron. —y.

Lavollay und Bourgoin, **Verfahren zur Reinigung von Spiritus mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stromes** (D. R.-P. Nr. 116693 vom 27. 5. 00). Bei diesem Verfahren sollen die unlöslichen Manganate, z. B. Calciummanganat, bei gleichzeitiger Mitwirkung des elektrischen Stromes „bis zur Erreichung des neutralen Zustandes" derart in Reaktion auf die Phlegmen treten, dass sie eine sehr energische Oxydation (wovon?) hervorrufen, während der frei werdende Wasserstoff die Aldehyde reduziert; der Geschmack wird gleichzeitig verbessert. Man elektrolysiert ohne Anwendung von Diaphragmen. Die Elektroden bestehen beispielsweise aus Zink. Während der Dauer der elektrolytischen Behandlung (10 bis 20 Minuten) werden die Manganate durch Rühren in der Flüssigkeit schwebend erhalten.

In ähnlicher Weise behandelt dieselbe Firma **alkoholische Getränke** aller Art **mit Manganaten und dem elektrischen Strome** (D. R.-Patent Nr. 118048 vom 29. 6. 00), wodurch eine schnelle und vollständige Abklärung, Befreiung von allen Schmarotzer-Nährstoffen und grössere Haltbarkeit erzielt werden soll, während angeblich ohne diese Misshandlung die Gärungsprodukte durch Berührung mit der Luft oder durch Einwirkung des Lichtes unwillkommene Aenderungen erleiden. Zu der Würze werden unlösliche Manganate in Mengen von 20 bis 100 g auf ein Hektoliter zugesetzt und während 5 bis 10 Minuten Strom von 1 bis 5 Amp./qm hindurchgeleitet.

Es ist nicht möglich, im Rahmen einer Besprechung eine solche Summe von wunderlichen Behauptungen zu widerlegen. —y.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Vorlesungsverzeichnisse. Leider müssen wir auch in diesem Jahre von einer detaillierten Liste der für die Elektrochemie wichtigen Vorlesungen und Uebungen auf Hochschulen deutscher Sprache absehen. In den Hochschulnachrichten (Akadem. Verlag München, Goethestrasse 66) sind dieselben übrigens so leicht zugänglich, dass wir auch in Zukunft von der Aufnahme der Verzeichnisse absehen zu können glauben. Wir möchten jedoch denjenigen Hochschulen, die uns bisher durch Uebersendung der Vorlesungsverzeichnisse unterstützten, bei dieser Gelegenheit unseren besten Dank aussprechen. — Von Interesse ist die Frage, ob und von welchen Dozenten Vorlesungen oder Praktika über Elektrochemie oder physikalische Chemie abgehalten werden. Bisher ist angekündigt worden:

Physikalische oder theoretische Chemie. Basel (Kahlbaum); Berlin, Universität (Weinstein, van't Hoff, Meyerhoffer, Jahn, Landolt); Bonn



(Löb, Rimbach); Breslau (Abegg); Darmstadt (Vaubel); Dresden (Foerster); Freiburg i. Br. (Meyer); Göttingen (Nernst, Coehn, Streintz); Innsbruck (Hopfgartner); Halle (Roloff); Königsberg (Loewenherz); Karlsruhe (Haber); Leipzig (Ostwald, Luther, Bodenstein, Bredig); Marburg (Fittica); München, Universität (Biehringer); Prag (Jaumann); Rostock (Kümmell); Stuttgart (Kauffmann); Wien (Jaeger); Würzburg (Ley).

Elektrochemie oder Elektrometallurgie. Aachen (Borchers, Classen, Danneel, Wien); Berlin, Universität (Meyerhoffer); Bonn (Bucherer, Löb); Breslau (Bose); Dresden (Foerster, Müller); Darmstadt (Dieffenbach); Giessen (Elbs); Göttingen (Nernst); Graz (Streintz [?]); Jena (Wolff); Königsberg (Loewenherz, Kippenberger); München, Universität (Hilger, Piloty, Lehnder), Hochschule (Muthmann, Fischer, Hofer); Rostock (Kümmell); Stuttgart (Häussermann); Tübingen (Paul); Zürich, Universität (Abeljanz, Schall).

Nichts von beiden wird gelesen in Erlangen, Greifswald, Heidelberg, Kiel, Münster, Strassburg.

Personalnachrichten. Darmstadt. Privatdozent B. Neumann (Elektrochemie) erhielt die venia legendi für Hüttenkunde und Probierkunst. — Dresden. Prof. W. Hempel (anorgan. Chemie) lehnte den Ruf an die Technische Hochschule Berlin ab. — Göttingen. Prof. Th. Des Coudres (Physik) lehnte den Ruf nach Würzburg ab. — Greifswald. Prof. F. Richarz (Physik) ist als Nachfolger des Prof. Melde nach Marburg berufen; Privatdozent W. Semmler (Chemie) ist zum a. o. Professor ernannt. — Hannover. a. o. Professor Wiedeburg-Leipzig wurde als a. o. Professor für Physik berufen. — Karlsruhe. Wegen der elektrischen Bahn und der durch sie hervorgerufenen Störungen der physikalischen Messungen muss das physikalische Institut verlegt werden. Der Stadtrat lehnte einen Antrag, die Strassenbahn-Gesellschaft zur Tragung eines Teiles der Kosten der Verlegung zu veranlassen, ab. — Leipzig. O. Wiedeburg (Physik) wurde nach Hannover berufen. — Marburg. Prof. F. Melde (Physik) starb im Alter von 69 Jahren; an seine Stelle wurde F. Richarz-Greifswald berufen. — München, Universität. Privatdozent O. Loew (Chemie) wurde auf Ansuchen seiner Funktion enthoben.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 7. März 1901:

Besemfelder, Charlottenburg, Verfahren zur Ueberführung ammoniakhaltiger Gasgemenge in Cyanverbindungen. B. 27738 vom 28. 9. 00. Kl. 12k.

Kjaer, Zehdenick a. H., Schutzhülle aus Torf für Sammlerelektroden. K. 18604 vom 20. 9. 99. Kl. 21 b.

Marino, Brüssel, Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten voneinander getrennten Elektroden; Zusatz zur Anm. M. 18398. M. 18947 vom 13. 7. 00. Kl. 21 b.

Stoll, Dresden, Elektrischer Sammler, in welchem die Elektroden elastisch aufgehängt sind. St. 6622 vom 24. 10. 00. Kl. 21 b.

Grünbaum, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. D. 9623 vom 14. 2. 99. Kl. 48 a.

Am 11. März 1901:

Rathenau, Berlin, Verfahren zur Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferrosilicium oder anderen Siliciumverbindungen. R. 14117 vom 19. 3. 00. Kl. 12i.

Ludwigsen, Kopenhagen, Verfahren zur Herstellung von Batteriegefässen aus Pappe. L. 13947 vom 26. 1. 00. Kl. 21 h.

Turnikoff und v. Nesselrode, Maratow, Regenerierbares Zink-Kohle-Element. T. 7141 vom 21. 9. 00. Kl. 21 b.

Keller, Paris. Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden. K. 19774 vom 27. 6. 00. Kl. 21 h.

Bueb, Dessau, Verfahren zur Gewinnung von Cyanid aus Gasen der trockenen Destillation. B. 26959 vom 12. 5. 00. Kl. 26 d.

Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Hemelingen, Verfahren zum Legieren von Magnesium mit Metallen und Metall-Legierungen. A. 7618 vom 15. 12. 00. Kl. 40 b.

Grünbaum, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei- und Gold-Niederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesium-Kontakten. D. 10643 vom 14. 2. 99. Kl. 48 a.

Grünbaum, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing- und Bronze-Niederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesium-Kontakten; Zus. zur Anm. D. 10643. D. 10644 vom 14. 2. 99. Kl. 48 a.

Am 14. März 1901:

Waissbein, Petersburg, Verfahren zur Destillation von festen oder flüssigen Stoffen. W. 15389 vom 31. 7. 99. Kl. 12 a.

Lingenhöl, Göppingen, Verfahren zur Herstellung von Kohleelektroden für galvanische Primär- und Sekundärelemente. L. 14446 vom 28. 6. 00. Kl. 21 b.

Worsnop, Halifax, Verfahren, Calciumcarbid gegen die Feuchtigkeit der Luft unempfindlich zu machen. W. 16498 vom 14. 7. 00. Kl. 26 b.

Bourdillon, Marseille, Verfahren zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge. B. 26046 vom 14. 12. 99. Kl. 48 a.

Am 18. März 1901:

Goldstein, Berlin, Positive Polelektrode für elektrische Sammler. G. 14598 vom 25. 6. 00. Kl. 21 b.

Kirkpatrick-Picard, London, Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen. K. 19752 vom 22. 6. 00. Kl. 40 a.

Jaubert, Paris, Verfahren zur Herstellung von Kalium-Natrium-Legierungen im Vakuum. J. 5906 vom 2. 10. 00. Kl. 40 b.

Finkelstein, Leipzig-Lindenau, Verfahren zur Herstellung von wasserdichten und säurefesten Gefässen und Isolierkörpern. F. 13006 vom 13. 6. 00. Kl. 80 b.

Am 21. März 1901:

Ivanoff, Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen. I. 4994 vom 26. 11. 98. Kl. 18 a.



Casoretti und Bertani, Mailand, Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Zink. C. 8682 vom 12. 12. 99. Kl. 40a.

Jäger, Lüdenscheid, Verfahren zur Herstellung eines Metallüberzuges auf Aluminium. J. 5720 vom 10. 5. 00. Kl. 48b.

Allgem. Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen, Verfahren zur Vereinigung metallischer Körper mittels chemischer Reaktionswärme. C. 8913 vom 21. 3. 00. Kl. 49f.

Am 25. März 1901:

Matthias, Bauer und Schöninger, Stuttgart, Neuerungen an Thermobatterieen. M. 16557 vom 20. 3. 00. Kl. 21b.

Lühne, Aachen, Sammelbehälter für elektrisch oder auf andere Weise erschmolzene Glasmasse oder anderes Schmelzgut. L. 14222 vom 17. 4. 00. Kl. 32a.

von der Forst, Verfahren zur Herstellung verzierter Blei- oder galvanischer Verglasungen. F. 12570 vom 20. 1. 00. Kl. 32b.

Andersen, Kopenhagen, Mittel zum gleichzeitigen Reinigen und Versilbern, bezw. Vergolden von Metallgegenständen. G. 13724 vom 16. 8. 99. Kl. 48b.

Am 28. März 1901:

Hertel & Co., Berlin, Kohlenelektrode. H. 21400 vom 27. 12. 98. Kl. 21b.

Lühne, Aachen, Elektrischer Schmelzofen mit reihenweise angeordneten Voltabögen zum Schmelzen von Glas und ähnlichen Stoffen. L. 13360 vom 30. 6. 99. Kl. 21h.

Krack, Pforzheim, Verfahren zur Herstellung leitender Ueberzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke. K. 19506 vom 25. 4. 00. Kl. 48a.

Japy frères & Co., Paris, Verfahren zum Doublieren von Metallen. J. 5987 vom 5. 12. 00. Kl. 49i.

Engels, Essen, Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Ueberzuges aus Carborundum. E. 7029 vom 14. 4. 00. Kl. 80b.

Mascow, Rixdorf, Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigen Rohmaterialien. M. 18279 vom 12. 6. 00. Kl. 12k.

Myers, Hoorn, Sammlerelektrode. M. 17476 vom 13. 11. 99. Kl. 21b.

Brandhorst, Rybnikerhammer, Verfahren zur Anreicherung von Schwefelmetallen, die mit kohlensauren Erdalkalien verwachsen oder vermengt sind. B. 25968 vom 29. 3. 99. Kl. 40a.

Société Industrielle de l'Ozone, Paris, Ozon-Sterilisierapparat für Wasser. S. 13418 vom 1. 3. 00. Kl. 85a.

Am 4. April 1901:

Eppler, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Metalleinlagen in Glas, Stein und dergl. E. 7322 vom 2. 9. 99. Kl. 32b.

Mies, Heidelberg, Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder deren Legierungen auf elektrolytischem Wege. M. 17355 vom 10. 10. 99. Kl. 48a.

Am 9. April 1901:

Fell, New York, Verfahren zur Gewinnung von Bleioxyd aus Bleiglanz und anderen geschwefelten Bleierzen. F. 13242 vom 29. 8. 00. Kl. 12n.

Gerhardi & Co., Lüdenscheid, Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge. G. 15135 vom 12. 12. 00. Kl. 48a.

Patenterteilungen.

Erteilt am 4. März 1901:

Schuckert, Nürnberg, Elektrischer Ofen. Nr. 119541 vom 15. 5. 00. Kl. 21h.

Am 11. März 1901:

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfidsalzen. Nr. 119676 vom 24. 5. 99. Kl. 12i.

Am 18. März 1901:

Kentler und Steinert, Köln, Vorrichtung zur magnetischen Scheidung. Nr. 120119 vom 22. 12. 97. Kl. 1b.

Naamlooze Genootschap Industrieele Maatschappy „Ozon", Haag, Verfahren zur Erzeugung von Ozon. Nr. 120111 vom 23. 10. 97. Kl. 12i.

Schuckert, Nürnberg, Regelungsvorrichtung für elektrische Schmelzöfen mit Widerstandserhitzung. Nr. 119899 vom 11. 10. 99. Kl. 21h.

de Bechi, Paris, Behandlung von Erzen, welche Kupfer, Zink und Blei in inniger Mischung enthalten; Zusatz zu Patent Nr. 100242. Nr. 119985 vom 4. 6. 99. Kl. 40a.

Cruickshank, Birmingham, und Coleman, Smethwick, Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege. Nr. 119986 vom 18. 5. 00. Kl. 40a.

Illinois Reduction Company, Chicago, Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen durch Behandlung derselben mit freier Säure in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Nr. 120027 vom 18. 1. 99. Kl. 40a.

Germot, Asnières, Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei und reinem Silber aus silberhaltigem Bleiglanz durch Scheidung vermittelst Einblasens von Luft in den geschmolzenen Bleiglanz in einen silberhaltigen und einen silberfreien Teil. Nr. 120028 vom 16. 11. 99. Kl. 40a.

Reynolds, Sheffield, Retortenofen zum Schmelzen von Metallen und dergl. Nr. 120062 vom 24. 5. 00. Kl. 40a.

Müller, Berlin, Verfahren zum Rauhen von Metallgegenständen. Nr. 119963 vom 29. 5. 00. Kl. 48c.

Am 25. März 1901:

Jaubert, Paris, Verfahren zur direkten Darstellung von Natriumsuperoxyd-Hydraten aus festem Natriumsuperoxyd. Nr. 120136 vom 18. 2. 00. Kl. 12i.

Elworthy, Crouch End (England), Apparat zur Darstellung von Ozon. Nr. 120173 vom 8. 6 00. Kl. 12i.

Chemische Produkten- und Zündkapsel-Fabrik von Victor Alder, Wien, Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden. Nr. 119957 vom 25. 7. 00. Kl. 12k.

Besemfelder, Charlottenburg, Verfahren zur Vorbereitung ammoniakalischer Gasgemenge zur Gewinnung von Cyanverbindungen. Nr. 120264 vom 19. 5. 00. Kl. 12k.

Société Générale des Aciers fins, Paris, Verfahren zur Herstellung von Chromstahl. Nr. 120310 vom 6. 4. 99. Kl. 18b.

Wehnelt, Charlottenburg, Elektrolytischer Stromunterbrecher. Nr. 120340 vom 3. 1. 99. Kl. 21g.

Hopfgartner, Innsbruck, Verfahren zur Herstellung von Carbidstäben. Nr. 120275 vom 15. 10. 99. Kl. 26b.

Hopkins, Berlin, Tiegelschmelzofen mit in den Seitenwandungen angebrachten Luftzuführungsöffnungen. Nr. 120341 vom 10. 8. 99. Kl. 31a.

Chase, Avoca (Iowa), Verfahren zur Behandlung kupferhaltiger Schwefelkiese. Nr. 120277 vom 26. 4. 99. Kl. 40a.

Am 1. April 1901:

Franke, Berlin, Maschine zum Füllen der Sammlerelektroden mit wirksamer Masse. Nr. 120505 vom 18. 3. 00. Kl. 21b.



Pharmaceutisches Institut L. W. Gans, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Blattedelmetallen. Nr. 120424 vom 1. 5. 00. Kl. 48d.

Am 9. April 1901:

Otto, Neuilly, Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen; Zusatz zu Patent Nr. 96400. Nr. 120688 vom 12. 12. 99. Kl. 12i.

Wunder, Nürnberg, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen, bezw. von Alkalisilikat neben Chlor oder Chlorschwefelverbindungen u. s. w. Nr. 120687 vom 2. 12. 99. Kl. 12i.

Aenderungen in der Person des Inhabers.

Usines électriques de la Lonza, Gampel (Schweiz), Verfahren zur Herstellung von Acetylenschwarz. Nr. 103862. Kl. 22.

Kontinentale Hochofengas-Gesellschaft, Dortmund, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 108074. Kl. 12.

Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen, Verfahren zum Erhitzen von Metallen zwecks Bearbeitung und Vereinigung derselben. Nr. 97585. Kl. 49.

— Verfahren zum Erhitzen von Metallen durch Benutzung chemischer Reaktionswärme; erster Zusatz zu Patent Nr. 97585. Nr. 102985. Kl. 49.

— Verfahren zum Ausbessern oder Verstärken von Schmiede-, Walz- oder Gussstücken; zweiter Zusatz zu Patent Nr. 97585. Nr. 103121. Kl. 49.

— Schweissverfahren unter Benutzung von Reaktionswärme. Nr 116400. Kl. 49f.

— Herstellung feuerfester Gegenstände. Nr. 104928. Kl. 80.

NEUE BÜCHER.

Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung und der Anfangsgründe der analytischen Geometrie. Von H. A. Lorentz-Leiden, übersetzt von G. C. Schmidt-Erlangen. Verlag von J. A. Barth, Leipzig. 1900. VI und 476 Seiten. Preis 10 Mk., geb. 11 Mk.

Unter den Behandlungen der höheren Mathematik für den Bedarf des Naturforschers darf das vorliegende Werk mit Recht einen hervorragenden Platz beanspruchen, und die Herausgabe des holländischen Originals in deutscher Sprache ist ein dankenswertes Unternehmen. Mit dem steigenden Bedürfnis nach den Grundbegriffen des „höheren Kalküls", der allmählich als zur allgemeinen Bildung des Naturforschers gehörig betrachtet werden muss, wächst auch die Anerkennung des Wunsches, diesen Wissenszweig befreit von dem Ballast mathematischer Feinheiten lernen zu können. Wie Nernst-Schoenflies dem Chemiker so bietet das vorliegende Werk dem Physiker die gesunde mathematische Nahrung, welche, stets mit der Anschauung realer Verhältnisse verknüpft, die höhere Mathematik als einen integrierenden Bestandteil der exakten Naturbeschreibung behandelt. Im Vergleich zu dem Buche von Nernst-Schoenflies ist hier die mathematische Seite etwas mehr in den Vordergrund gestellt, und entsprechend dem Bedürfnis des mathematischen Physikers sind auch die wichtigen Kapitel der Fourierschen Reihe und der Differentialgleichungen eingehend besprochen. Der Name des Verfassers, als eines der hervorragendsten mathematischen Physiker, bürgt mehr als jedes Lob eines Recensenten für den Wert des Buches, das den Jüngern der Physik und Chemie nicht warm genug empfohlen werden kann. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 247. Schulze, jetzt: Ladenburg bei Mannheim.

„ 552. Pick, jetzt: chimiste de la Cie Generale d'Électrochimie, Bozel, Savoie.

„ 706. Möller, jetzt: Braunschweig, Hamburger Strasse 58, II.

„ 736. Gaumer, jetzt: Stuttgart, Schlossstr. 42, III.

„ 768. Suchy, jetzt: Griesheim a. M., Jahnstr. 1.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 45. 9. Mai 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DES BENZIDINS.

(Zweite Mitteilung.)

Von *Walther Löb*.

(Aus dem Bonner chem. Universitätsinstitut.)


or einiger Zeit[1]) setzte ich die Gesichtspunkte auseinander, welche mich veranlassten, für die elektrolytische Darstellung des Benzidins Azo- oder Azoxybenzol als Ausgangsprodukte einer sauren Reduktion zu wählen. Gleichzeitig konnte ich zeigen, dass die Gewinnung von Azoxybenzol in guter Stoff- und Stromausbeute gelingt, wenn man in verdünnten wässerigen Alkali- oder Alkalisalzlösungen das Nitrobenzol an unangreifbaren Kathoden unter guter Rührung elektrolysiert.

Der weiteren Reduktion des Azoxybenzols waren einige Versuche in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung gewidmet, die zu einer reichlichen Benzidinausbeute führten. Die Beobachtung, dass auch ungelöste Depolarisatoren bei tüchtiger und gleichmässiger Rührung die Reduktionsenergie des Stromes quantitativ ausnutzen können[2]), legte es nahe, das Azoxybenzol und das Azobenzol in seinem Verhalten gegenüber der Reduktionswirkung des Stromes bei der Suspension in wässerigen Säuren zu untersuchen.

Im Gegensatz zu dem Nitrobenzol ist das Azoxybenzol, ebenso wie das Azobenzol an unangreifbaren Kathoden ein schlechter Depolarisator.

Setzt man Azoxybenzol in wässeriger Salz- oder Schwefelsäure wechselnder Konzentration an unangreifbaren Kathoden, wie Platin, Nickel oder Quecksilber der reduzierenden Wirkung des Stromes aus, so gelingt es auch bei intensiver Rührthätigkeit nicht, einen nennenswerten Betrag der Stromenergie für den Reduktionsprozess auszunutzen. Auch die Temperatur des Elektrolyten, welche vom Schmelzpunkt des Azoxybenzols, bezw. des Azobenzols bis 95° gesteigert wurde, vermag das Resultat nicht wesentlich zu verbessern. Der Wasserstoff entweicht grösstenteils unbenutzt, und auch bei lang durchgeführten Elektrolysen ist neben wenig Benzidinsalz die Hauptmenge des Azoxybenzols unverändert geblieben.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass an unangreifbaren Elektroden das Potential der Wasserstoffentwicklung sehr nahe dem Depolarisationspotential des Azoxybenzols und des Azobenzols liegt.

Die bequeme elektrolytische Darstellungsmethode des Azoxybenzols war die Veranlassung, vornehmlich das Verhalten des Azoxybenzols bei der elektrolytischen Reduktion unter Anwendung wässeriger Säuren zu untersuchen.

Die Differenz des Potentials, welches die unangreifbare Kathode durch den Elektrolyten nebst dem Depolarisator erhält, von dem Potential, das wir der Kathode in Gegenwart des Depolarisators bis zum Auftreten freien Wasserstoffes aufzwingen können, bildet das Maass für den elektrisch verwertbaren Effekt.

Dass im vorliegenden Falle die Differenz sehr gering, dementsprechend die Stromausnutzung zur Reduktion verschwindend ist, habe ich bereits erwähnt. Es ist also nötig, diese Differenz zu vergrössern.

Hierzu bieten sich verschiedene Wege, erstens Konzentrationsänderungen des Depolarisators im Elektrolyten, um sein natürliches Potential gegen die Kathode zu variieren, ferner Wechsel des Kathodenmaterials, um das Potential der freien Wasserstoffbildung in Gegenwart des Depolarisators, sowie das der Kathode selbst gegen letzteren zu verschieben, oder Zusätze zu dem Elektrolyten zu demselben Zweck, und schliesslich die Benutzung dieser Einflüsse gleichzeitig.

1) Zeitschrift für Elektrochemie 7, S. 320 und 333 (1900).

2) Aehnliche Erscheinungen hat H. J. S. Sand (Zeitschr. f. phys. Chemie 35, S. 649, 1900) bei der Elektrolyse von Metallsalzen beobachtet. Während ohne Rühren in den ersten beiden Minuten über 60% Wasserstoff sich entwickelten, konnte durch Rühren das Auftreten von Wasserstoff vollständig vermieden werden.

Da bei wässerigen Suspensionen Konzentrationsänderungen des Depolarisators in nennenswertem Umfange ausgeschlossen sind, so bleiben die anderen Wege, Wahl eines entsprechenden Kathodenmaterials oder Zusatzes, übrig.

Die empirisch gefundenen, rein chemischen Thatsachen bieten hierzu sichere Anhaltspunkte. Nitrobenzol z. B. wird durch Zinn oder Eisen und Salzsäure ohne Wasserstoffentwicklung glatt zu Anilin reduziert. Daraus darf gefolgert werden, dass das Potential der Wasserstoffentwicklung an diesen Metallen erheblich unter dem Potential liegt, bei welchem der Wasserstoff vom Nitrobenzol bis zum Anilin verbraucht wird, oder, wie wir sagen können, erheblich unter dem Depolarisationspotential des Nitrobenzols und seiner das Nitrobenzol liefernden Reduktionsprodukte für Wasserstoff. Mithin werden Zinn oder Eisen geeignete Kathoden für die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin sein. In der That erhalten in dieser Anordnung C. F. Boehringer & Söhne[1]) glatt aus Nitrobenzol in Gegenwart konzentrierter Salzsäure Anilin, während nach meinen früheren Versuchen[2]) an Platinkathoden Chloraniline gebildet werden. An letzteren ist die Reduktionsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins zu Anilin kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäure mit dem intermediär entstehenden Phenylhydroxylamin zu den Chloranilinen; an Eisen und Zinnkathoden ist das Umgekehrte der Fall.

Ueber die chemische Reduktion des Azoxybenzols und des Azobenzols liegen einige Erfahrungen vor. So haben Schmidt und Schultz[3]) gezeigt, dass ersteres bei der Reduktion mit Zinnchlorür zum grössten Teil in Anilin, zum geringen Teil in Benzidin übergeht, während Azobenzol hauptsächlich das letztere liefert. Sie nehmen zur Erklärung dieses Verhaltens an, dass das Azoxybenzol nicht direkt in Hydrazobenzol, sondern zunächst in ein unbeständiges Zwischenprodukt

$$\begin{array}{ccccc} & & O & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ C_6H_5-N & & & & N-C_6H_5 \\ | & & & & | \\ H & & & & H \end{array}$$

verwandelt wird, welches bei weiterer Reduktion Anilin liefert. Die Möglichkeit eines solchen Vorganges kann zugegeben werden, da die fragliche Verbindung ein Anhydrid des Phenylhydroxylamins wäre:

$$2\,C_6H_5NHOH - H_2O = C_6H_5NH \overset{\diagup O \diagdown}{\quad - \quad} HNC_6H_5,$$

und bekanntlich das Phenylhydroxylamin in saurer Lösung leicht Anilin bildet.

Bei dem Azobenzol ist natürlich das Zwischenglied ausgeschlossen; es bildet sich sofort Hydrazobenzol, welches nur in geringem Maasse Anilin, der Hauptsache nach aber Benzidin zu geben vermag.

Auf Grund dieser Versuche konnte für die elektrische Reduktion von Azoxybenzol und Azobenzol unter Anwendung von Zinnkathoden ein günstiges Resultat erwartet werden.

Anstatt die Kathode direkt aus dem geeigneten Metall herzustellen, kann man ein Salz desselben unter Benutzung unangreifbarer Kathoden dem Elektrolyten zusetzen. Bei meinen Versuchen wählte ich vornehmlich diesen Weg und wählte als Zusatz das Zinnchlorür.

Für die Bedingungen einer günstigen Benzidinausbeute waren folgende Gesichtspunkte maassgebend. Wenn die Hydrazophase erreicht ist, sind zwei Einwirkungen auf dieselbe möglich, einmal die Benzidinumlagerung, dann die weitere Reduktion des Hydrazobenzols zu Anilin.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin ist jedenfalls abhängig von der Konzentration und der Temperatur der Säure, voraussichtlich aber bei den geringen Hydrazobenzolkonzentrationen, welche im Reaktionsverlauf auftreten können, unabhängig von diesen[1]). Die Dynamik dieses Vorganges soll noch genauer untersucht werden.

Ueber die konkurrierende Reduktionsgeschwindigkeit können wir folgendes aussagen.

Bei den elektrolytischen Reduktionsprozessen handelt es sich stets um eine sekundäre Reaktion, wenn man die vorherige Entladung der reduzierenden Ionen auf der Kathode annimmt[2]). Die eigentliche Reduktionsgeschwindigkeit ist

1) D. R.-P. Nr. 117007.

2) Chem. Ber. 29, S. 1894 (1896).

3) Lieb. Ann. 207, S. 325 (1881).

1) Vergl. H. Goldschmidt und R. U. Reinders: Chem. Ber. 29, S. 1369 (1896).

2) Die Auffassung Tafels — direkte Reduktion durch die Ionen ohne vorherige Abscheidung in oder auf der Elektrode — führt zu denselben Schlüssen. (Zeitschr. f. phys. Chemie 34, S. 199, 1900).



die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Depolarisator und dem die Reduktion besorgenden Agens. Diese Geschwindigkeit ist streng zu trennen von der durch den Strom geregelten Entladungsgeschwindigkeit der Ionen, welche nach ihrer Entladung die Reduktionsarbeit besorgen. Die Entladungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Stromstärke; über die eigentliche Reduktionsgeschwindigkeit wissen wir nichts, als die Proportionalität mit der Konzentration des Depolarisators und des Reduktionsmittels, wozu auch eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration treten wird. So lange der Depolarisator die ganze kathodische Stromwirkung aufbraucht, ist die Reduktionsgeschwindigkeit grösser, als die Entladungsgeschwindigkeit; kommen Kationen ohne Reduktionswirkung zur dauernden Entladung, so ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten das umgekehrte. Halten sich Ionenverbrauch durch den Depolarisator und Entladung durch den Strom gerade das Gleichgewicht, so sind auch die fraglichen Geschwindigkeiten als gleich anzunehmen. Diesen Gedanken hat bereits H. Goldschmidt[1]) für die Bestimmung der Reduktionsgeschwindigkeit des Nitrobenzols benutzt.

Ein günstiges Resultat für die Benzidinbildung war bei hoher Umlagerungs- und geringer Reduktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Die letztere lässt sich in Bezug auf die Anilinbildung durch Anwendung kleiner Stromstärken, und demgemäss niedriger Hydrazobenzol-Konzentrationen verringern. Es zeigte sich aber, dass bei der Reduktion des Azoxybenzols innerhalb der untersuchten Intensitäten wesentliche Unterschiede in den Benzidinausbeuten nicht erzielt wurden, und die Hydrazobenzol-Konzentration allein innerhalb der durch die Versuchsverhältnisse möglichen Grenzen nicht maassgebend die weitere Reduktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Dieselben Erwägungen gelten für die durch den Strom gebildeten Konzentrationen des hypothetischen Zwischenproduktes

$$C_6H_5NH-O-HNC_6H_5,$$

so dass es im wesentlichen darauf ankam, eine möglichst hohe Umlagerungsgeschwindigkeit für das Hydrazobenzol zu erzielen, um seine weitere Reduktion zu verhindern. Bei dem Azoxybenzol wirkt auch für die elektrolytische Benzidinbildung beeinträchtigend, dass das erwähnte Zwischenprodukt anscheinend leicht Anilin liefert, ohne die Hydrazophase überhaupt vorher zu berühren.

Obgleich die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass man bei Zusatz von Zinnchlorür die Wirkung einer Zinnkathode erzielen wird, findet man doch die Wahl des unangreifbaren Kathodenmetalls für den Reduktionsverlauf durchaus nicht gleichgültig. Die Anwendung starker Säuren beschränkte das Kathodenmaterial auf Platin, Nickel, Kupfer, Blei, Quecksilber und Kohle. Die günstigsten Resultate ergaben Platin und Nickel, welch letzteres dann ausschliesslich in Netz- oder Blechform benutzt wurde. Kupfer löste sich zu stark in Salzsäure, ebenso wird Kohle sehr unter Verunreinigung des Elektrolyten angegriffen; auch Quecksilber bewährte sich nicht, noch weniger Blei, welches nach Tafels[1]) Vorschrift präpariert in schwefelsaurer Flüssigkeit ohne und mit Metallsalzzusatz zur Verwendung kam.

Die Erfolglosigkeit der letzterwähnten Versuche beweist, dass die kathodische Ueberspannung, welche die Wasserstoffentwicklung erfordert, nur bei solchen Methoden maassgebende Bedeutung für den Reduktionsprozess hat, welche sich aktiv nicht an der Reduktion beteiligen und den Wasserstoff die ganze Reduktionsarbeit verrichten lassen. So konnte Tafel mit Bleikathoden, ich[2]) mit Quecksilberkathoden in saurer Lösung ohne Metallsalzzusatz gute Reduktionswirkung erhalten, während Gegenwart eines Zinnsalzes oder Wahl einer Zinnkathode bei Suspension des Depolarisators in saurer Flüssigkeit, wo Blei und Quecksilber völlig versagen, trotz der geringeren Ueberspannung, welche die Wasserstoffentwicklung am Zinn[3]) gegenüber den beiden erwähnten Metallen erfordert, ungleich günstigere Resultate ergeben.

Experimentelle Ergebnisse.

Die Versuchsanordnung war die folgende. Da neben den Reduktionsvorgängen gleichzeitig die oxydierende Wirkung des Stromes ausgenutzt wurde, war es zweckmässig, sowohl

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, S. 263 (1900).

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, S. 204 (1900).

2) Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, S. 641 (1900).

3) Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, S. 93 (1899).



Kathoden- wie Anodenflüssigkeit in Thoncylinder zu füllen und diese in ein grösseres Gefäss mit geeignetem Elektrolyten (verdünnte Salz- und Schwefelsäure oder Salzlösungen) zu setzen. Durch die fest schliessenden Gummipfropfen der Thoncylinder führten luftdichte Elektrodenrührer — als Anoden kamen Platinspiralen aus starkem Draht zur Verwendung —, Thermometer und Rückflusskühler, durch welche gleichzeitig die Gase entnommen werden konnten. Zur Bestimmung der Stromausbeute wurde entweder Kathoden- oder Anodenraum mit einem Maasscylinder durch Oeffnen und Schliessen von Quetschhähnen in Verbindung gebracht und gleichzeitig für die Dauer der Messung ein Knallgasvoltameter eingeschaltet.

Die Aufarbeitung der elektrolysierten Flüssigkeit geschah in folgender Weise. Bei Verwendung von Salzsäure, die allein zweckmässig ist, wurde die mit Wasser verdünnte Lösung — es scheidet sich in konzentrierter Salzsäure bereits während der Elektrolyse Benzidinchlorhydrat ab — vom ausgeschiedenen und zuweilen von der Elektrode abgelösten Zinn und dem etwa unveränderten Azoxybenzol abfiltriert, im Filtrat das Benzidin als Sulfat gefällt, nach mehrstündigem Stehen abgesogen und gründlich mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen gewogen. Das so behandelte Salz ist rein.

Bei der Genauigkeit, mit welcher das Benzidin als Sulfat zu bestimmen ist, genügten Versuche mit kleineren Substanzmengen, die bei der grossen Anzahl der angestellten Versuche den Vorteil kurzer Dauer gewährten und ausreichen, um einen Einblick in das Verhalten des Azoxybenzols zu gewinnen.

Die Versuchsergebnisse lasse ich tabellarisch folgen. Der theoretischen Ausbeute des Benzidins, ebenso wie dem theoretischen Wert der erforderlichen Amp.-Stunden ist der einheitlichen Berechnung wegen die Gleichung:

$$C_6H_5N - NC_6H_5 + 2H_2 + H_2SO_4$$
$$\diagdown O \diagup$$

$$= H_2O + \begin{bmatrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{bmatrix} H_2SO_4$$

zu Grunde gelegt, obgleich die notwendig auftretende Diphenylin- und Anilinbildung ein Erreichen der durch die Gleichung gegebenen Werte praktisch unmöglich macht.

Aus den in Tabelle I niedergelegten Versuchen geht hervor, dass, wie vorauszusehen, die Konzentration der Salzsäure eine wesentliche Rolle spielt. Es zeigte sich, dass bei Temperaturen von über 60° die besten Benzidinausbeuten erhalten werden. Als günstigste Konzentration der Salzsäure wurde ein Gehalt von 25,75% (spez. Gew. 1,13) angesehen; zwar wurden auch bei niedrigerer Konzentration (17,2%) häufiger gute Werte erzielt, doch traten hier aus nicht erkannten Ursachen grosse Schwankungen auf.

Von Bedeutung ist die Reinheit des Nickels; selbst sehr geringe Mengen von Verunreinigungen bewirken eine so starke Lösung des Nickels, dass die Flüssigkeit nach beendeter Elektrolyse stark grün gefärbt erscheint. Bei reinen Nickelelektroden war selbst bei der starken Salzsäurekonzentration und der hohen Temperatur die Abnutzung unbedeutend.

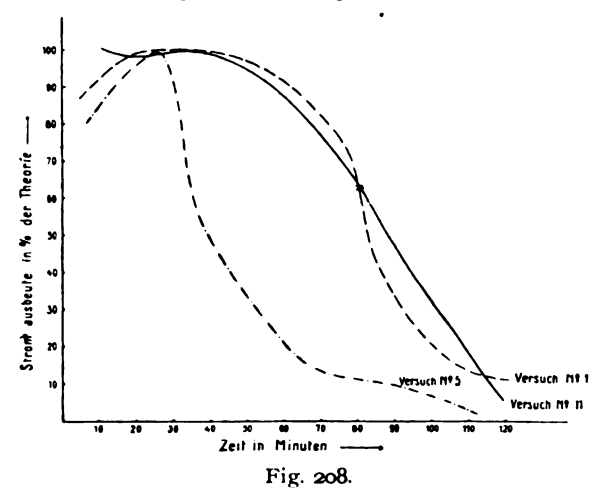


Fig. 208.

Die Stromdichte ist innerhalb der Grenzen von 0,8 bis 5 Amp. pro 100 qcm ohne Bedeutung (für Drahtnetze wurde die Gesamtoberfläche gleich der einseitigen eines gleich grossen Bleches angenommen). Die theoretische Amp.-Stundenzahl wurde stets überschritten, um der Anilinbildung, welche mehr Strom als das Benzidin verlangt, Rechnung zu tragen. Der Versuch wurde unterbrochen, wenn Wasserstoff nicht mehr in nennenswertem Betrage absorbiert wurde. Dabei ist zu bemerken, dass am Schluss der Reduktion nicht der Wasserstoff allein zur Ausscheidung gelangt, sondern gleichzeitig auch

das gelöste Zinn, so dass der starke Abfall in der Ausbeutekurve, nicht aber das Auftreten einer der im Knallgasvoltameter entwickelten Wasserstoffmenge gleiche Menge als Zeichen der beendeten Reduktion anzusehen ist.

Den Verlauf der Stromausbeute veranschaulichen die angegebenen Kurven (Fig. 208), die sich auf Versuch 1, 5 und 11 der Tabelle I beziehen. Die allmähliche Abnahme auch bei den Versuchen mit guten Stoffausbeuten (alles Azoxybenzol reduziert) lässt darauf schliessen, dass die durch den Strom und die Salzbildung veranlassten Konzentrationsänderungen der Salzsäure bereits während der Elektrolyse sich

Tabelle I.
Einfluss der Salzsäurekonzentration.

Nr.	Elektrolyt	Gehalt der Salzsäure	Temp.	Elektrode	Stromgrössen		Amp.-Std. Verbrauch	Amp.-Std. Theorie	Benzidin-ausbeute
					Intensität	Spannung			
1	3 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	12,9 %	80°	Nickeldrahtnetz-rührkathode 20 qcm Oberfläche	1,21	2,95	3,6	1,8	47 %
2	2,4 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	14,3 %	60°	"	0,5	3,6	1,75	1,44	43 %
3	3 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	17,2 %	60°	"	0,5	3,4	1,6	1,8	60 %
4	5 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	17,2 %	80°	"	1	7	5,5	3,0	60 %
5	3 g Azoxybenzol 0,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	18,1 %	80°	"	1	2,6	3	1,8	23 %
6	3 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 100 ccm HCl	19,3 %	90°	"	1	4,5	2	1,8	23 %
7	2,2 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	20,0 %	60°	"	1	4,9	3	1,32	32 %
8	5 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 95 ccm HCl	20,0 %	80°	Nickeldrahtnetz-rührkathode 52,52 qcm Oberfl.	0,5	2,9	3,12	3,0	21 %
9	2 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 70 ccm HCl	25,75 %	60°	Nickeldrahtnetz-rührkathode 16,62 qcm Oberfl.	0,95	3,1	2,14	1,2	68 %
10	3 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 125 ccm HCl	25,75 %	90°	Nickeldrahtnetz-rührkathode 23 qcm Oberfläche	0,95	5	1,9	1,8	64 %
11	2 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 70 ccm HCl	25,75 %	80°	"	1,05	3	2,1	1,2	70 %
12	5 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	30,0 %	60°	"	1	4,2	3,5	3,0	35,2 %
13	2,5 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 100 ccm HCl	30,1 %	90°	Nickeldrahtnetz-rührkathode 24 qcm Oberfläche	1	4,8	3	1,5	56,3 %
14	3 g Azoxybenzol 1,5 g $SnCl_2$, 100 ccm HCl	31,3 %	90°	"	0,5	2	1,9	1,8	47 %
15	3 g Azoxybenzol 1 g $SnCl_2$, 90 ccm HCl	39,1 %	60°	Platinblechrührkathode 20 qcm Oberfläche	1	4,5	2	1,8	Azoxybenzol grösstenteils unverändert.



bemerklich machen. Bei Versuch V findet ein starker Abfall der Kurve nach kurzem Maximum statt; dementsprechend war viel Azoxybenzol unverändert geblieben.

Der Zusatz von Zinnchlorür ist von Bedeutung für die Wasserstoff-Ionenkonzentration der Salzsäure; durch eine besondere Versuchsreihe wurde sein Einfluss festgestellt. Es ergab sich, dass ein Gehalt von 1 bis 1,5 % Zinnchlorür zweckmässig ist. Bei geringeren Konzentrationen werden keine gleichmässigen Resultate erzielt, bei höheren Konzentrationen nahm die Benzidinausbeute erheblich ab, wie aus Tabelle II ersichtlich ist.

Zur Vermeidung der reichlichen Anilinbildung wurde ein Zusatz zur Salzsäure gesucht, welche die eigentliche Reduktionsgeschwindigkeit, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit des Depolarisators gegen das zur Abscheidung gelangende Zinn herabzusetzen gestattet. Als solcher schien Schwefelsäure brauchbar, da reine Schwefelsäure wechselnder Konzentration mit einem Gehalt von Zinnchlorür überhaupt keine nennenswerte Reduktion zu stande kommen liess. Jedoch erfüllte sich diese Annahme nicht, wie aus Tabelle III hervorgeht.

Bei völlig durchgeführter Reduktion, die einen beträchtlichen Stromüberschuss verlangte,

Tabelle II.
Einfluss der Zinnchlorürkonzentration.

Nr.	Elektrolyt	Zusatz	Elektrode	Temp.	Stromgrössen Intensität	Spannung	Amp.-Std. Verbrauch	Amp.-Std. Theorie	Benzidinausbeute
1	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl 20%	0,1 g $SnCl_2$	Nickeldrahtnetzrührkathode 24 qcm Oberfläche	60°	0,5	4,2	1,9	1,8	23%
2	3 g Azoxybenzol 100 ccm 25,75%	0,5 g $SnCl_2$	„	60°	0,5	4,0	1,9	1,8	43%
3	„	1 g $SnCl_2$	„	90°	1	3	2	1,8	68%
4	„	1,5 g $SnCl_2$	„	90°	1	3	2	1,8	69%
5	„	2,0 g $SnCl_2$	„	80°	0,9	5	2	1,8	47%
6	„	3,0 g $SnCl_2$	„	70°	0,9	5	2	1,8	30%

Tabelle III.
Einfluss der Schwefelsäure.

Nr.	Elektrolyt	Zusatz	Temp.	Elektrode	Stromgrössen Intensität	Spannung	Amp.-Std. Verbrauch	Amp.-Std. Theorie	Ergebnis
1	5 g Azoxybenzol 80 ccm H_2O + 20 g H_2SO_4	1 g $SnCl_2$	30°	Nickeldrahtnetzrührkathode 16 qcm Oberfläche	1	3,1	3,5	3	Spuren Benzidin. Azoxybenzol fast ganz unverändert
2	„	„	80°	„	1	3,1	3,5	3	„
3	3 g Azoxybenzol 80 ccm H_2O + 15 g H_2SO_4	1 g $ZnSO_4$	75°	Nickeldrahtnetzrührkathode 20 qcm Oberfläche	1	2,98	1,9	1,8	Azoxybenzol unverändert
4	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl (25,75%) + 3 g H_2SO_4	1 g $SnCl_2$	80°	Nickeldrahtnetzrührkathode 24 qcm Oberfläche	1	5,4	3	1,8	48% Benzidin
5	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl (25,75%) + 5 g H_2SO_4	„	80°	„	1	3,4	3	1,8	23% Benzidin
6	3 g Azoxybenzol 60 ccm HCl (25,75%) + 10 g H_2SO_4	„	80°	„	1	3,4	4	1,8	23% Benzidin
7	3 g Azoxybenzol 70 ccm HCl (15%) + 5 g H_2SO_4	„	80°	„	0,6	5	2,4	1,8	16% Benzidin

Tabelle IV.
Einfluss des Kathodenmaterials und des zugesetzten Metallsalzes.

Nr.	Elektrolyt	Zusatz	Kathode	Temp.	Stromgrössen Intensität	Stromgrössen Spannung	Amp.-Std. Verbrauch	Amp.-Std. Theorie	Ergebnis
1	3 g Azoxybenzol 70 ccm HCl 25,75 %	1 g $SnCl_2$	Quecksilber 17,8 qcm Oberfl.	60°	0,95	3,05	1,9	1,8	11,7 % Benzidin. Viel Azoxybenzol unverändert
2	"	2 g $CuCl$	Nickeldrahtnetzrührkathode 21 qcm Oberfl.	60°	0,52	4	2,9	1,8	12 % Benzidin Viel Azoxybenzol unverändert
3	"	—	Kupferdrahtnetzrührkathode 25 qcm Oberfl.	80°	0,5	3,9	2	1,8	7 % Benzidin Viel Azoxybenzol unverändert
4	"	1,5 g $SnCl_2$	Kohlenstab	90°	1	5	2	1,8	Spuren Benzidin. Kohle stark angegriffen. Viel Azoxybenzol unverändert
5	"	"	"	80°	2,2	6,4	3	1,8	(wie 4)
6	5 g Azoxybenzol 100 ccm H_2O + 15 g H_2SO_4	—	Präparierte Bleikathode 60 qcm Oberfl.	60°	1	5	5	3	Spurenweise Reduktion
7	"	1 g $ZnSO_4$	"	60°	1	5	5	3	Spurenweise Reduktion.

trat bei wechselndem Schwefelsäurezusatz zu einer Salzsäure von 25,75 % viel Anilin auf; bei kürzeren Versuchen blieb viel Azoxybenzol unverändert, immer war die Ausbeute an Benzidin gering. Auch Salzsäure mit anderen Konzentrationen ergab bei Schwefelsäurezusatz keine brauchbaren Benzidinausbeuten.

In Tabelle IV sind schliesslich einige Versuche über den Einfluss des Kathodenmaterials und der zugesetzten Metallsalze zusammengestellt, welche die Veranlassung gaben, das Kathodenmetall auf Nickel (oder Platin) zu beschränken.

Besonders hervorzuheben ist die schlechte Wirkung der Quecksilberkathode in diesem Fall. Wahrscheinlich ist die Bildung von Zinnamalgam Veranlassung zu der so sehr herabgesetzten Wirksamkeit des Zinns. Auf das Ausbleiben der Reduktion an einer nach Tafels Vorschrift präparierten Bleikathode in Schwefelsäure ist bereits hingewiesen. Auch ein Zusatz von Zinksulfat blieb ohne Wirkung.

Der eingangs betonte Unterschied im Verhalten von Azoxybenzol und Azobenzol tritt auch bei der elektrolytischen Reduktion zu Tage, indem aus Azobenzol bei Verwendung einer Salzsäure von 25,75 % bei einem Zinnchlorürzusatz von 1 % (auf die Menge der Salzsäure bezogen) unter Anwendung von Nickelkathoden etwa 72 bis 74 % der Theorie an Benzidin neben ungefähr gleichen Mengen Diphenylin und Anilin erhalten wurden.

Beiläufig erwähnt sei, dass Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung an Platinanoden grösstenteils unverändert bleibt, während bei Gegenwart einer geringen Menge Chromsäure Tetramethylbenzidin vom Schmelzpunkt 190 bis 191° entsteht, welches auch Lauth[1]) durch Oxydation des Dimethylanilins erhalten hatte. Das Oxydationsmittel ist in diesem Falle die Chromsäure; die Thätigkeit des Stromes besteht lediglich in der stetigen Regenerierung der letzteren.

(Eingegangen: 23. März.)

1) Chem. Ber. **24**, Ref. 41.

NEUE BÜCHER.

Les phénomènes électriques et leurs applications. Étude historique, technique et économique des transformations de l'énergie électrique. Par Henry Vivarez. Paris, Georges Carré et C. Naud. 1901. VI und 574 Seiten. Mit 254 Figuren und einer Karte. Kartoniert 15 Frs.

Das vorliegende Buch will dem in Frankreich anscheinend dringenden Bedürfnis nach einer elementaren



Uebersicht über die Elektrizitätslehre und ihre Anwendungen abhelfen; es wendet sich daher namentlich an solche Leser, die ohne lange Arbeit sich einige Kenntnisse auf diesem Gebiete erwerben wollen, um, wie der Verfasser in der Vorrede sich ausdrückt, in jedem Falle in grossen Zügen, aber mit Kenntnis des Grundes, die ihnen unterstellten Pläne und Arbeiten verfolgen zu können. Ob es zu diesem Zwecke notwendig ist, dem alten Plinius drei Seiten zu widmen, ebenso viel Holberts Untersuchungen „de magnete", und ob es erforderlich ist, Voltas Reise nach Paris, seine Ehrungen, sein Lebensende und dergl. bis in alle Einzelheiten zu beschreiben, das zu beurteilen überlasse ich dem Leser. Jedenfalls hat der Verfasser kaum irgend eine Gelegenheit vorübergehen lassen, um die ihm selbst vielleicht sehr trocken erscheinende Kost des Thatsächlichen durch allerlei Beiwerk möglichst schmackhaft zu gestalten. Dabei wird natürlich sehr häufig mit grossem Geschick das Unwesentliche in den Vordergrund gerückt, und das zum Verständnis Notwendige kommt darüber zu kurz. Direkte Unrichtigkeiten sind dem Referenten nicht aufgefallen, und das Bestreben des Verfassers, durch zahlreiche Abbildungen möglichst anschaulich zu wirken, ist nur anzuerkennen, desgleichen sind die statistischen Daten zu loben. Nichtsdestoweniger aber glaubt der Referent begründete Zweifel hegen zu dürfen, ob das Werk gerade die erwähnte Lücke auszufüllen geeignet ist. Den Lesern dieser Zeitschrift wird jedenfalls kaum irgend etwas Neues darin geboten. Emil Bose.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Hauptversammlung 1901.

Die Hauptversammlung hat im wesentlichen nach der aufgestellten Tagesordnung stattgefunden, den Bericht über die Sitzungen finden die Mitglieder in den nächsten Nummern der Zeitschrift. Hier ist nur hervorzuheben der warme, gastliche Empfang, den die Gesellschaft in Freiburg fand, das Interesse, das Regierung, Gemeinde und Universität an unseren Bestrebungen nahm, und die sorgsame Vorbereitung seitens des Ortsausschusses und besonders seines Vorsitzenden, des Herrn Professor Dr. L. Gattermann.

Die Versammlung war von etwa 90 Teilnehmern besucht, an dem Ausfluge nach Heidelberg und der Feier an Bunsens Grabstätte nahmen 30 bis 40 Mitglieder und Freunde der Gesellschaft teil. Nach einer Rede des Geheimrat Ostwald legte der erste Vorsitzende einen Lorbeerkranz am Grabe nieder.

Allen, die in Freiburg und Heidelberg zu dem Gelingen unserer Versammlung beitrugen, sei auch an dieser Stelle der Dank der Gesellschaft ausgesprochen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 23. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 741. Brode, Dr. J., Karlsruhe, Rudolphstr. 7, III; durch M. Le Blanc.

„ 742. Villeroy & Boch, Steingutfabrik, Mettlach a. d. Saar; durch M. Le Blanc.

„ 743. Müller von Berneck, L., Chemiker, Höchst am Main, Farbwerke; durch Julius Wagner.

„ 744. Zehrlant, H., Giessen, Kaiserhof; durch K. Elbs.

„ 745. Borger, Paul, cand. chem., Darmstadt; durch O. Dieffenbach.

„ 746. Moses Herbert, B., Göttingen, Geismarer Chaussee 5; durch V. Rothmund.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 801. Gräfenberg, Leopold, cand. phys. et chem., Göttingen, Weender Strasse 39.

Adressenänderungen.

Nr. 179. Wüst, jetzt: Professor, Aachen, Ludwigsallee 47.

„ 599. Pauli, jetzt: The American Metal Co. Ltd., New York, U. St. A., 52 Broadway, P. O. Box 957.

„ 768. Suchy, jetzt: Dr. Robert.

Ausgetreten.

Nr. 731. Imhoff (zum 30. Juni 1901).

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



Zeitschrift für Elektrochemie.

Nr. 46. 16. Mai 1901. VII. Jahrgang.

VIII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

vom 17. bis 20. April 1901 in Freiburg i. B.

Teilnehmer an der Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu Freiburg i. B.

Ehrengäste.

Herr Ministerialrat Dr. Böhm-Karlsruhe, Se. Magnificenz der Prorektor der Universität Freiburg, Herr Prof. Dr. Kluge, Herr Oberbürgermeister Dr. Winterer-Freiburg, Herr Geh. Oberregierungsrat Föhrenbach-Freiburg, Herr Geheimrat Muth-Freiburg, Herr Regierungsrat Dr. Hafner-Berlin (Kaiserl. Patentamt), Herr Regierungsrat Dr. Sachse-Berlin (Kaiserl. Patentamt), Herr Regierungsrat Dr. von Buchka-Berlin (Kaiserl. Gesundheitsamt), mehrere Vertreter des verehrl. Stadtrates von Freiburg.

Teilnehmer.

Prof. Dr. Abegg-Breslau, Dr. Alic, Dr. Askenasy-Wien, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Dr. Beck-Leipzig, Dr. Bodenstein-Leipzig, Dr. Bose-Breslau, Dr. Böttinger-Elberfeld, Dr. Bredig-Leipzig, Dr. v. Bucher-Leverkusen, Dr. M. Buchner-Mannheim, Dr. Baumann-Freiburg, Dr. Billitzer-Göttingen, Dr. Brode-Karlsruhe, Dr. Burger-Darmstadt, Dr. Coehn-Göttingen, Dr. Cohen-Amsterdam, Dr. Crotogino-Clausthal, Prof. Dr. Dieffenbach-Darmstadt, Dr. Dietzel-Pforzheim, Prof. Dr. Elbs-Giessen, Engelhardt-Wien, Dr. Franz Fischer-Freiburg, Dr. Frank-Biebrich, Gall-Paris, Gans-Freiburg, Prof. Dr. Gattermann-Freiburg, Dr. Hans Goldschmidt-Essen, cand. chem. Gräfenberg-Göttingen, Dr. Gaehde-Freiburg, Prof. Haber-Karlsruhe, Hasslacher-Freiburg, W. C. Heraeus-Hanau, Prof. Dr. Himstedt-Freiburg, Prof. Dr. van't Hoff-Charlottenburg, Heberle-Freiburg, Dr. Hellwig-Höchst, Dr. Just-Leipzig, Frl. Dr. Immerwahr-Breslau, Prof. Dr. Kiliani-Freiburg, Prof. Dr. Knoevenagel-Heidelberg, Dr. Knüttel-Freiburg, Prof. Kahlbaum-Basel, Klingelfuss-Basel, Dr. Koelichen-Clausthal, Dr. Kraus-Höchst a. M., Dr. Königsberger-Freiburg, Prof. Dr. Le Blanc-Karlsruhe, Dr. Leuthäuser-Heidelberg, cand. chem. v. Lieben-Göttingen, Dr. Lucas-Hagen, Dr. v. d. Linde-Crefeld, Geheimrat Dr. Lüroth-Freiburg, Ingenieur Liebenow-Berlin, Apotheker Mayer-Freiburg, Dr. Meigen-Freiburg, Apotheker Merck-Freiburg, Prof. G. Meyer-Freiburg, Müller v. Berneck-Höchst, Ingenieur K. Müller-Freiburg, Dr. W. Müller-Freiburg, Dr. Mugdan-Marly le Grand, Prof. Dr. Nernst-Göttingen, Dr. Neumann-Darmstadt, Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig, Prof. Paul-Tübingen, Dr. Pip-Darmstadt, Pfleger-Frankfurt, Dr. Reisenegger-Höchst, Ingenieur Reverdin-Genf, Ingenieur Rieder-Chaux de Fonds, Riesenfeld-Göttingen, Dr. Roessler-Frankfurt a. M., Dr. Rothmund-Göttingen, Dr. Rupp-Freiburg, Dr. Raschig-Ludwigshafen, Dr. Specketer-Griesheim, Dr. Schneider-Ludwigshafen, Dr. Schönherr-Ludwigshafen, Dr. v. Steinwehr-Clausthal, Apotheker Schweissinger-Freiburg, Prof. Schellenberg-Freiburg, Dr. Schmidt-Zürich, Dr. Sigrist-Zürich, Dr. Tscherniak-Freiburg, Dr. Vis-Schweizerhall bei Basel, Dr. Weber-Heidelberg, Prof. Dr. Wagner-Leipzig, Prof. Dr. Willgerodt-Freiburg, Winteler-Darmstadt, cand. chem. Wittenstein-Freiburg, Dr. Wohlwill-Hamburg, Dr. Wiedermann-Freiburg.

Erster Tag. 18. April, vormittags 9 Uhr.

Erster Vorsitzender, Herr Professor Dr. van't Hoff: Meine Herren und Damen! Als ich heute vor wenigen Stunden noch über die Grenze, über den Rhein zog und den Morgen tagen sah über dem Schwarzwald, da berührte mich das überaus sympathisch. Ich habe ja den Schwarzwald vor mehr als 30 Jahren als junger Student durchwandert und bin dann auch hier in Ihrer schönen Stadt Freiburg angelangt als alleinreisender Mann. Ganz anders ist das jetzt, da ich in den Kreis von vielen Bekannten, mit denen mich die besten Beziehungen verknüpfen, nach Freiburg wiederkomme. Eine ähnliche Verwandlung hat nun in der Zwischenzeit unsere Wissenschaft, die Chemie, durchgemacht! Damals vor 30 Jahren stand die Chemie noch ziemlich vereinsamt neben den exakten Wissenschaften. Das ist jetzt ganz anders geworden. Die Chemie hat Anschluss bekommen an die Physik und Mathematik, und dies kommt wohl durch unsere Gesellschaft am besten zum Ausdruck. Aber unsere Gesellschaft will mehr. Die Gefahr, die eben die mathematische und physikalische Behandlung von chemischen Problemen mit sich bringt und die darin besteht, dass wir durch den Reiz der Hilfsmittel den eigentlichen gesunden Zweck aus dem Auge verlieren, dieser Gefahr hat unsere Gesellschaft mit vor-

zubeugen gesucht durch Anschluss an die Technik mit deren immer mehr herantretenden neuen Bedürfnissen. So stehen diese beiden, Technik und Wissenschaft, für unsere Gesellschaft nebeneinander wie zwei Schwestern, Hand in Hand; einerseits die gut genährte Dame: die Technik, daneben die vielleicht etwas magere, aber idealistische: die reine Wissenschaft. Und, meine Herren, wenn ich die Sitzung hier eröffne, dann möchte ich es thun unter dem Zeichen dieser zwei in unserer Gesellschaft verbundenen Schwestern. Ich eröffne die diesjährige Sitzung mit dem besten Wunsche auf ein gutes Gedeihen unserer Arbeit. (Grosser Beifall.)

Herr Ministerialrat Böhm-Karlsruhe: Hochansehnliche Versammlung, hochgeehrte Herren! Von Sr. Excellenz dem Herrn Staatsminister Dr. Nokk, der zu seinem lebhaften Bedauern dienstlich verhindert ist, Ihrer liebenswürdigen Einladung Folge zu leisten, ist mir der sehr ehrenvolle Auftrag geworden, Sie im Namen der Grossherzoglichen Regierung hier herzlich willkommen zu heissen. Die badische Unterrichtsverwaltung hat der Entwicklung der Elektrochemie stets das wärmste Interesse entgegengebracht und dieses Interesse erst jüngst wieder durch die Neubegründung einer ordentlichen Professur für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Karlsruhe bethätigt. Die Tagesordnung für Ihre diesjährige Hauptversammlung selbst weist die engen Beziehungen nach, die unser Land mit Ihren Bestrebungen verbinden, die ich in dem einen unsterblichen Namen Robert Bunsen zusammenfassen kann. Diesen unvergesslichen Gelehrten, dessen grundlegende Bedeutung für die verschiedenen Zweige der physikalischen Chemie in Ihren Versammlungen und in Ihrer Zeitschrift wiederholt anerkannt worden ist, durften wir Badener beinahe ein halbes Jahrhundert den Unseren nennen. An einer badischen Hochschule hat Bunsen den jungen, vielverheissenden Zweig der Naturwissenschaft gehegt, der unter Ihrer thatkräftigen, erfolgreichen Pflege sich zum starken Baume entwickelt hat. Es entspricht daher nur einer pietätvollen Tradition, dass die Grossherzogliche Regierung gerade auf Ihrem Gebiete stets bestrebt ist, den hohen Aufgaben der rasch fortschreitenden Wissenschaft gerecht zu werden, und ich hoffe, dass Sie, hochgeehrte Herren, durch die Besichtigung unserer Hochschul-Institute und Laboratorien die Ueberzeugung, der ich Ausdruck verliehen habe, bestätigt finden werden. Nach dem Gesagten bedarf es wohl keiner Versicherung, dass die Grossherzogliche Regierung es mit lebhafter Freude und Genugthuung aufgenommen hat, dass Sie zum Sitze Ihrer diesjährigen Hauptversammlung unsere blühende Universitätsstadt Freiburg gewählt und dadurch der Stadt und dem Lande Gelegenheit gegeben haben, die hervorragendsten Vertreter der Elektrochemie in Baden zu begrüssen. Die Grossherzogliche Regierung verbindet mit dem herzlichen Danke für Ihre freundliche Einladung den aufrichtigen Wunsch, dass Sie in Freiburg fröhliche und anregende Tage verleben mögen, und dass auch Ihre diesjährigen Verhandlungen von reichem Erfolge begleitet sein mögen für die hohen wissenschaftlichen und praktischen Interessen, deren Pflege der vornehmste Zweck Ihrer Gesellschaft ist. (Lebhafter Beifall.)

Herr Professor Dr. van't Hoff: Ich gestatte mir, Ihnen für die freundlichen Worte, die Sie gesprochen haben, herzlich zu danken. Wir sind überzeugt und versichert, dass selbst bei unserem besten Willen nur eine entgegenkommende Regierung die Verwirklichung unserer Pläne ermöglicht, und wir erblicken darin, dass wir den Vertreter der Regierung anwesend sehen, einen Beweis dafür, dass dies Entgegenkommen uns gesichert ist.

Herr Professor Dr. Kluge, Prorektor der Universität Freiburg: Im Namen der Universität heisse auch ich Sie, hochgeehrte Versammlung, hier willkommen, und ich gebe meinen Gefühlen Ausdruck, indem ich diese der Wissenschaft geweihten Tage hoffnungsvoll und stimmungsvoll begrüsse. Unsere Universitäten sehen fast alljährlich neue Disziplinen entstehen und sorgen nach allen Seiten hin für den Ausbau derselben, einerlei, ob es rein theoretische Interessen sind, oder ob sie auch weitere Aussichten gewähren, die für das ganze nationale und Unterrichtsleben von Bedeutung sind. Sie, meine hochgeehrten Herren, haben das Glück, einer jugendlichen Wissenschaft anzugehören, und es erinnert uns an unsere Jugendzeit und an das, was zum ersten Male in unserem wissenschaft-

lichen Leben vorging. Es werden uns mit jedem Tage grosse neue Impulse gegeben, und das belebt und beseelt uns. Sie arbeiten für Hoffnungen, deren Verwirklichung wir vielleicht in kurzer Zeit erleben werden. Es sind von Ihnen Aufschlüsse und Resultate zu erwarten, die jedenfalls für das gesamte Leben von Bedeutung sind. Ihre Gesellschaft hat bereits für Ihre Wissenschaft Vieles und Grosses gethan, und Vieles wird noch geschehen, und die Universität wünscht, dass diese Versammlung ganz besonders erfolgreich sein möge. Sie arbeiten hier unter Führung hervorragender Männer, die Ihnen bisher die Wege gewiesen haben, und Sie arbeiten selbst in diesem Bereiche mit. Wir wollen wünschen, dass die Erinnerung an Ihren Aufenthalt in Freiburg eine freudige sei, und dass die Wissenschaft einen bleibenden Erfolg von Ihrer Freiburger Tagung haben möge. Das wünsche ich Ihnen im Namen der Universität! (Beifall.)

Herr Professor Dr. van't Hoff: Ich danke Ihnen für die freundlichen Worte, die auch Sie gesprochen haben, und ich benutze die Gelegenheit, unseren besonderen Dank auszusprechen für das Entgegenkommen der Universität, die uns diesen Hörsaal zur Verfügung gestellt hat.

Herr Oberbürgermeister Dr. Winterer: Nachdem der Staat und die Universität Sie so freundlich empfangen haben, erlauben Sie auch mir, Ihnen als Gemeindevorstand und Vertreter der Stadtverwaltung im Namen der Stadt Freiburg und damit gleichsam der gesamten Bevölkerung die besten Grüsse entgegenzubringen. Denn diese Gesamtbevölkerung nimmt an allem, was sich auf Elektrizität und Chemie bezieht, das grösste Interesse. Sie, meine Herren, besitzen das Herz und das Ohr des Volkes in seltenem Grade, und das ist ja gewiss ein grosses Lob. Ja, Ihnen gegenüber hat das Volk das Staunen verlernt, so dass, wenn die überraschendsten Erfindungen auf Ihrem Gebiete gemeldet würden, diese gleichsam als etwas Selbstverständliches entgegengenommen werden. In der That müssen wir ja auch, um eine ähnliche, in alles eingreifende Naturverwendung zu finden, in der Kulturgeschichte der Menschheit weit, vielleicht bis zur Nutzbarmachung des Feuers zurückgreifen, welches das Altertum nach seiner bezeichnenden Sage für ein so kostbares Gut gehalten hat, dass es den Göttern nur durch List oder ein Vergehen habe entrissen werden können. Und doch, wenn wir bedenken, wie beschwerlich für den Einzelnen die Nutzbarmachung des Feuers noch zur Zeit unserer Grosseltern und Eltern war, so erhebt uns das Bewusstsein, dass erst unsere Zeit und ihre Wissenschaft, die Chemie, es war, welche die Prometheusthat popularisiert und das Feuer zum folgsamen Diener gemacht hat, welcher auf jeden Wink unsere hundert Bedürfnisse befriedigt. Nicht minder epochemachend wird der moderne Himmelsfunke, der elektrische, wirken, welcher nicht durch List, sondern durch ehrliche unausgesetzte Arbeit der Wissenschaft der Natur abgerungen worden ist. Dieser Zwillings-Himmelsfunke, welcher uns schon so viele Wunder der Natur verschafft hat, spornt uns an, immer weiter zu arbeiten, um der Natur noch mehr von ihren kostbaren Geheimnissen abzugewinnen — zum Wohle des Volkes. Unsere Bevölkerung weiss diese Vorteile zu schätzen; denn sie weiss, dass alle diese Erfindungen zur Verannehmlichung des Lebens, zur Verbesserung der Lebensbedingungen, zur Hebung des Menschengeschlechts dient. Darum ruft auch unser Volk all den Männern, welche daran arbeiten, ein herzliches „Glück auf“ zu. Ich begrüsse es auch meinerseits mit freudigem Gefühle, dass auch hier in Freiburg eine Werkstätte ist, in welcher an diesem Weltproblem strebsam mitgearbeitet wird, und ich versichere, dass die Städte und ihre Verwaltungen als willige Schüler jederzeit bereit sein werden, das, was die Herren mit Retorte und Element erfunden, den breiten Volksmassen zu übermitteln. In diesem Sinne heisse ich Sie nochmals herzlich willkommen. (Stürmischer Beifall.)

Herr Professor Dr. van't Hoff: Das Zustimmen der ganzen Versammlung ist die beste Antwort, der ich mich persönlich gern anschliesse. Wir freuen uns sehr, hier in Freiburg beisammen zu sein, und dass Sie unseren Sitzungen beiwohnen, Herr Bürgermeister, dafür sind wir Ihnen doppelt dankbar.

Meine Herren! Ich will nun zur Tagesordnung schreiten und teile zunächst mit, dass



aus besonderen Gründen Abänderungen vorgenommen worden sind, wonach wir den Geschäftsbericht bis morgen vertagen müssen, und so möchte ich denn, unter Ueberschlagung des Punktes 2, jetzt dem Herrn Geheimrat Dr. Ostwald das Wort verleihen. Seine Gedenkrede auf Robert Bunsen ist wohl ein würdiges Thema zum Anfang.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Ostwald-Leipzig:

GEDENKREDE AUF ROBERT BUNSEN.

Zwanzig Monate sind vergangen, seit der Telegraph die Nachricht vom Tode Robert Bunsens bis in die fernsten Ecken der civilisierten Welt sendete, und schon lange haben sich über die Erschütterungswoge, welche dies Ereignis verursacht hatte, wieder die kleinen Wellen der täglichen Vorgänge gebreitet. Auch hat unser verehrter Herr Vorsitzender bereits auf der vorigen Hauptversammlung in markigen Worten den Verlust gekennzeichnet, den die Deutsche elektrochemische Gesellschaft erlitten hat. So könnte es fast scheinen, als sei es nicht mehr an der Zeit, darauf zurückzukommen, dass auch vor diesem reichen und mächtigen Leben die unerbittliche Zeit nicht Halt gemacht hat, und dass wir auch dieser Riesenenergie gegenüber die allgemeine Thatsache der Vernutzung aller Energie trauernd bestätigen mussten.

Aber wir empfinden unsere Trauer tiefer und darum andauernder, weil wir ihm besonders zu danken haben. Der Boden der wissenschaftlichen Elektrochemie, auf dem wir wurzeln, und die Luft der freien und kühnen Forschung, die uns erhält — wir verdanken sie zu einem grossen Teile seiner bahnbrechenden Thätigkeit. Und noch persönlicher sind wir ihm zu Dank verpflichtet. Als vor sieben Jahren die Deutsche elektrochemische Gesellschaft durch eine kleine Gruppe von Männern gegründet wurde, die sich gleichzählig aus Vertretern der Wissenschaft und der Praxis zusammensetzten, da mussten wir uns sagen, dass unsere nächste Aufgabe, die Gewinnung möglichst zahlreicher Arbeitsgenossen, keine leichte Arbeit war. Dass wir jetzt eine stattliche Gesellschaft von mehr als 600 Mitgliedern darstellen, verdanken wir nicht zum wenigsten Robert Bunsen. Durch die Freundlichkeit, mit welcher er unsere Bitte gewährte, sich als erstes Ehrenmitglied in unsere Listen eintragen zu lassen, stellte er der jungen, unbekannten Gesellschaft den unabsehbaren Kredit seines wissenschaftlichen Ansehens zur Verfügung, und indem jedes unserer Mitglieder bestrebt war, auf seine Weise dem grossen Genossen Ehre zu machen, hat sich der wissenschaftliche, arbeitsfreudige Zug entwickelt, auf den die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft stolz sein darf, und der heuer wieder in der überreichlichen Tagesordnung der Vorträge seinen Ausdruck findet.

Diesem Zuge gemäss wollen wir uns heute bei seinem Andenken nicht der Trauer allein hingeben. Dahingegangen ist, was an ihm sterblich war. Heute, wo die Erschütterung über den Verlust nur noch milde nachklingt, tritt aus der Trübung des Schmerzes riesenhaft und glänzend das Unvergängliche hervor, was er geschaffen hat. Das kann uns nicht genommen werden; ja, wir werden uns dessen inne, dass wir uns noch gar nicht vollkommen dessen bewusst geworden sind, was er uns alles geschenkt hat, und dass jede neue Betrachtung seiner Gaben uns Schätze entdecken lässt, die wir bisher übersehen hatten.

Die Gesamtheit dieser Schätze heute vor Ihnen wieder auszubreiten, darf ich nicht unternehmen. Es könnte nur in grossen Zügen und ohne Eingehen auf die Einzelheiten geschehen, und dieser Arbeit haben sich Berufenere unterzogen, deren Worte hier nicht wiederholt zu werden brauchen. Auch ist das wissenschaftliche Werk Robert Bunsens eine Naturerscheinung von solcher Grösse und Mannigfaltigkeit, dass sie zu ihrem Verständnis ein sorgfältiges und tiefgehendes Einzelstudium erfordert, das nur langsam gefördert werden kann. Ich kann nichts thun, als die eine oder andere Seite an diesem herrlichen Phänomen herauszugreifen, deren Verständnis mir zunächst wichtiger erscheint, als andere, und darauf zu vertrauen, dass wenn auch nicht die Untersuchung selbst, so doch deren Gegenstand mir Ihre freundliche Teilnahme für einige Zeit sichern wird.

Unsere Gesellschaft hat sich die organische Verbindung von reiner und angewandter Wissenschaft und Praxis zum Ziel gesetzt. So will ich versuchen, durch eine möglichst objektive

Analyse des vorhandenen Materials die Mittel und Wege zu entdecken, durch welche Bunsen zu seinen grossen Entdeckungen gelangte. Das ist ein wissenschaftliches Problem von höchstem Interesse; denn bei der Analyse so gewaltiger Erscheinungen treten die treibenden Kräfte und maassgebenden Ursachen mit besonderer Schärfe hervor. Daneben besitzt das Problem auch eine nicht geringe praktische Bedeutung. Zwar muss ich mich bescheiden, dass auch nach sorgfältigster Analyse mir hernach die künstliche Synthese eines Bunsen schwerlich gelingen wird. Das mag daher rühren, dass ich ein zu schlechter organischer Synthetiker, oder dass ich nicht genug Analytiker bin; wahrscheinlich ist beides zugleich der Fall. Aber einiges zu finden, was in dieser Richtung liegt, darf ich vielleicht hoffen; ich meine, dass die genaue Kenntnis der Wege, die Bunsen gegangen ist, uns eine Führung gewähren kann für die Wege, auf denen sich der Forscher — und heutzutage müssen wir alle ein Stück von einem Forscher sein, ob wir im Laboratorium einer Schule oder in dem einer Fabrik arbeiten — halten muss, um mit möglichst wenig Irrwegen und Energieverlust zu seinem Ziel zu gelangen.

Ich meine auch nicht, dass die Sache dadurch hoffnungslos ist, dass wir alle keine Bunsens sind, und dass wir uns daher nicht vermessen dürften, die Wege zu betreten, die ihm zugänglich waren. Dass wir im stande sind, zu verstehen und zu benutzen, was uns unsere grossen Männer gelehrt haben, zeigt uns, dass wir auch einen Anteil an ihrem Geiste haben, und dass ihr Unterschied von uns einer des Grades, nicht des Wesens ist. Können wir auch nur kurze Schrittchen auf den Wegen machen, die sie wie im Fluge durchmaassen, so haben wir doch keine andere Wahl, wenn wir hinaufkommen wollen, als in derselben Richtung zu gehen, in der sie sich bewegten. Soviel für uns selbst. Und was unsere Jugend, den wissenschaftlichen Nachwuchs betrifft, so möchte ich nur eines sagen: Je mehr wir sie als junge Bunsens behandeln, um so mehr von dieser Sorte werden wir aus ihnen züchten!

Wird daher auch das Ergebnis der beabsichtigten Untersuchung nicht ein sicheres und leichtes Rezept zur Erzielung wissenschaftlicher Glanzleistungen sein, so hoffe ich doch, dass sich dabei manches herausstellen wird, was uns in verwickelten Fällen der Lehre und Forschung als Hilfsmittel dienen kann, um Fragen zu entscheiden, bei denen ein mannigfaltiges Für und Wider uns das Urteil erschwert. Dass solche Fortschritte möglich sind, zeigen uns am deutlichsten die Laboratorien der grossen chemischen Fabriken, in denen bestimmte, zu machende Entdeckungen in Auftrag gegeben werden, mit der Sicherheit, dass früher oder später der Auftrag ausgeführt werden wird. Und die eminent praktische Seite einer solchen Untersuchung, wie ich sie eben vorhabe, liegt eben in diesem früher oder später. Die genauere Kenntnis dieser merkwürdigen Reaktionen, aus denen sich die wissenschaftliche Forschung zusammensetzt, wird es uns erlauben, die notwendige Reaktionsdauer durch passende Konzentration der Reagentien und Erhaltung einer angenehmen Temperatur sehr herabzusetzen; und es kann sich leicht herausstellen, dass diese Faktoren wirksamer sind, als die meist als allgemeiner Katalysator verwendete Aussicht auf pekuniären Gewinn.

Solche Betrachtungen haben für uns noch ein weiteres, besonders praktisches Zeitinteresse. Es herrscht darüber nur eine Stimme, dass seit Berzelius im neunzehnten Jahrhundert Bunsen bei weitem der glänzendste und bedeutendste Vertreter der anorganischen Chemie, nicht nur in Deutschland, sondern in der ganzen Welt war. Nun hat sich seit einigen Jahren in Deutschland eine Unruhe darüber geltend gemacht, dass infolge der unverhältnismässigen Bevorzugung der organischen Chemie die Entwickelung der anorganischen bei uns zu sehr in den Hintergrund getreten ist, und es ist von allen Seiten der Ruf nach intensiverer Pflege dieses Gebietes laut geworden. Die Untersuchung der Wege, auf denen Bunsen seine Entdeckungen machte, wird uns die wertvollsten Fingerzeige dafür geben, welches die Mittel zur Steigerung unserer eigenen Leistungsfähigkeit in der anorganischen Chemie sind. Die eingehende Sorge, welche unsere Gesellschaft dieser Frage bereits hat angedeihen lassen, bietet mir die Gewähr, dass diese Seite unserer Betrachtungen ein besonderes Entgegenkommen finden wird.



Fangen wir unsere Betrachtungen mit Bunsens Jugend an, so müssen wir wohl die häuslichen Einflüsse, welche in diesem Falle sehr günstig waren, übergehen, da ihre willkürliche Regelung nur in geringem Maasse in unserer Macht liegt. Es mag daher nur erwähnt werden, dass im Hause seines Vaters, der Bibliothekar und Professor der neueren Sprachen in Göttingen war, ein lebhafter Verkehr herrschte, der den jungen Robert mit vielerlei Leuten in Berührung brachte und entschieden günstig auf die Unabhängigkeit des Geistes gewirkt hat, die später ein so wichtiger Bestandteil seines Wesens geworden ist. Die vierjährige Studienzeit in seiner Vaterstadt wurde ohne bemerkenswertes Ereignis absolviert; sie fand ihren regulären Abschluss durch eine Abhandlung über das Hygrometer, von der gleichfalls nichts Besonderes zu sagen ist.

Nun aber begann Bunsen, seine wissenschaftliche Entwicklung in die eigene Hand zu nehmen. Von der hannöverschen Regierung hatte er ein Stipendium zu seiner weiteren Ausbildung erhalten, das er in sehr merkwürdiger Weise verwendete. Anstatt sich einem bestimmten Lehrer anzuschliessen und unter dessen Leitung den Eingang in die Selbständigkeit zu suchen, was heutzutage, wie wohl auch damals, als der sicherste Weg angesehen zu werden pflegt, durchwandert er, grossenteils zu Fuss, weite Gebiete von Deutschland, der Schweiz, Frankreich und Oesterreich, macht überall die Bekanntschaft der Männer, von denen er etwas lernen kann, verweilt aber, mit Ausnahme einiger Monate in Paris, nirgend längere Zeit. Wichtiger noch als die Gelehrten erscheinen ihm die chemischen Betriebe aller Art, in denen er eine Anschauung von dem Verlauf der im grossen ausgeführten Reaktionen gewinnen kann; Fabriken, Salinen, Bergwerke werden überall aufgesucht und eingehend studiert. Und das grösste aller chemischen Laboratorien, die freie Natur, nimmt auch den grössten Teil seiner Aufmerksamkeit in Anspruch; geologische und geognostische Studien werden bei jeder Gelegenheit getrieben. In dieser Reise des Einundzwanzigjährigen können wir das Programm für seine ganze spätere wissenschaftliche Entwicklung erkennen.

Nach seiner Rückkehr habilitierte sich Bunsen in Göttingen für Chemie. Seine Habilitationsschrift bezieht sich auf einige Ferrocyanverbindungen und ragt nicht erheblich über den Rahmen einer relativ „anständigen" derartigen Schrift hervor. Auch die in die gleiche Zeit fallende, gemeinsam mit Berthold ausgearbeitete Methode, Arsenvergiftungen durch frischgefälltes Ferrihydroxyd unschädlich zu machen, wird man kaum als eine geniale Leistung bezeichnen dürfen. Bunsen verliess Göttingen bald, um als Wöhlers Nachfolger an die Gewerbeschule nach Kassel zu gehen; von dort wurde er nach drei Jahren an die Universität Marburg berufen. Nachdem er 1851 ein Jahr in Breslau gewesen war, ging er 1852 als Gmelins Nachfolger nach Heidelberg, wo er bis zu seinem Tode blieb.

In die Marburger Periode fallen die ersten Arbeiten, die den Bunsenschen Geist erkennen lassen. Die eine von ihnen hat ihren praktischen Ausgangspunkt in dem Auftrage der hessischen Regierung zur Untersuchung der Vorgänge im Eisenhochofen; die andere ist rein wissenschaftlicher Natur und bezieht sich auf arsenhaltige organische Verbindungen.

In der Hochofenarbeit ist es vor allen Dingen das wissenschaftliche Verfahren genauer Messungen und Mengenbestimmungen, durch welche sie sich weit über die zeitgenössischen Arbeiten erhebt. Um solche Messungen an den gasförmigen Produkten des Ofens durchführen zu können — über die festen gab das Hüttenjournal Auskunft — bildete Bunsen das Hilfsmittel der Gasanalyse aus, von der bis dahin nur einige wenige Anfänge vorhanden waren. Das Interesse an dem Verhalten der Gase hat Bunsen durch sein ganzes Leben begleitet. Das einzige Buch, welches er geschrieben hat, enthält die Zusammenstellung seiner gasanalytischen Methoden, und die vorletzte Arbeit, welche Bunsen in seinem siebzigsten Jahre ausgeführt hat, behandelt die merkwürdigen Erscheinungen der Aufnahme des Kohlendioxydgases durch blanke Glasflächen.

Es gewährt noch heute dem Leser eine helle Freude, Bunsen bei dieser Jugendarbeit zu folgen. Um zu wissen, was in den verschiedenen Höhen des Ofens vorgeht, muss er Gasproben schöpfen. Der nächstliegende Gedanke, den Ofen seitlich anzubohren, um durch ein

eingeführtes Rohr die Proben herauszunehmen, ist ihm viel zu umständlich. Er lässt vielmehr einfach ein unten offenes Rohr mit der Beschickung des Ofens zusammen niedergehen; aus dem oberen Ende desselben treten nacheinander die Gase aus, die dem jeweiligen Orte des unteren Endes entsprechen, und er ist in der Lage, beliebig viele Proben in seine Sammelröhrchen einzuschliessen. Aus der gefundenen Zusammensetzung der Gase berechnet er die Ausnutzung des Brennmaterials (in einer Zeit, wo die Thermochemie noch nicht einmal dem Namen nach existierte) und kommt zu dem praktisch wichtigen Ergebnis, dass die Hälfte des Brennmaterials mit den Gichtgasen verloren geht, an deren Verwertung man damals nicht dachte. Zieht man noch den Wärmeverlust durch die hohe Temperatur dieser Gase in Betracht, so steigert sich der Verlust auf drei Viertel[1]).

Man muss sich vergegenwärtigen, dass diese Arbeit in den Jahren 1838 und 39 ausgeführt wurde. Zu einer Zeit, wo das Energiegesetz noch nicht ausgesprochen war und wo hervorragende Forscher die gröbsten Fehler in der Beurteilung der Wärmeverhältnisse machten, handhabt unser Forscher die Berechnung der Wärmebilanz im Ofen mit vollkommener Sicherheit und mit einer Richtigkeit, deren Grenze mit der äussersten Grenze der Kenntnisse jener Zeit zusammenfällt. Daneben beurteilt er mit gleicher Sicherheit die praktische Seite seiner Entdeckung und entwickelt die Bedingungen, unter denen die Gichtgase für die verschiedenen Zwecke des Betriebes nutzbar gemacht werden können. Er berechnet auf Grundlage seiner Analysen die Verbrennungswärmen und erreichbaren Temperaturen und versäumt auch nicht darzulegen, wie ein Gas, das im kalten Zustande nicht mehr brennbar ist, durch Vermeidung seiner Abkühlung, bezw. durch Anwendung heisser Luft noch nutzbar gemacht werden kann.

Halten wir hier einen Augenblick still und versuchen, uns Bunsens Verfahren bei dieser ersten Meisterarbeit zu vergegenwärtigen, so tritt uns in erster Linie seine freie Herrschaft über die wissenschaftlichen Hilfsmittel seiner Zeit entgegen. Insbesondere erweist er sich mit den in Frage kommenden Gesetzen der Physik so vollkommen vertraut und macht von ihnen so wichtige Anwendungen, dass man wohl begreift, wie er später immer wieder gesagt hat: „ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts“. Vor allen Dingen ist es also die Einführung allseitiger Messung und Rechnung in die chemische Untersuchung, die seine Arbeit kennzeichnet. Wo noch keine exakten Methoden vorhanden waren, wie bei der Analyse verwickelterer Gasgemische, erfindet und erprobt er selbst welche, und ruht nicht, bis er seine Aufgabe als gelöst ansehen kann. Wenn es heute selbstverständlich ist, dass jeder technisch-chemische Grossbetrieb in allen seinen Stufen durch analytische Messungen beständig kontrolliert wird, so müssen wir dessen eingedenk sein, dass Bunsen als unser Meister uns hierin vorangegangen ist.

Ein anderer Punkt ist die Mannigfaltigkeit späterer Arbeiten, die von dieser Untersuchung ausgegangen sind. Ausser zwei Fortsetzungen, von denen sich die eine auf die Gase eines Kupferofens, die andere auf die englische Eisengewinnung bezieht, finden wir beim Ueberblick über die späteren wissenschaftlichen Arbeiten Bunsens eine ganze Reihe, deren Wurzeln wir bis an diesen Punkt verfolgen können. Um das Verhalten der über Wasser abgesperrten Gase übersehen zu können, nimmt er weitgehende Untersuchungen über die Absorption auf, kontrolliert und bestätigt die Gesetze von Henry und Dalton, zeigt, dass der Absorptionskoëffizient eine spezifische Eigenschaft jedes Gases ist, und lehrt auf Grund derselben die Natur der Gase kennzeichnen, Gemenge von reinen Gasen unterscheiden und erstere ihrer Zusammensetzung nach bestimmen. Die Notwendigkeit, unter Umständen auch an kleinen Gasmengen die Dichten zu messen, führt einerseits zu der Ausbildung einer Wägungsmethode von höchster Genauigkeit und Einfachheit, anderseits zu dem auf der Geschwindigkeit der Ausströmung durch enge Oeffnungen beruhenden, eleganten Verfahren, das noch jetzt in der

1) Eine ähnliche Arbeit, welche er später mit Playfair an einem mit Steinkohle betriebenen englischen Hochofen ausführte, ergab den unmittelbaren Brennmaterialverlust, den die „praktischen Engländer“ bei ihrer Betriebseinrichtung erfuhren, zu mehr als vier Fünftel!



Leuchtgasfabrikation als das zweckmässigste benutzt wird. Endlich ergeben die Verbrennungserscheinungen der Gase, auf denen die eudiometrische Analyse beruht, eine ganze Reihe von Forschungen über die Geschwindigkeit und die Grenzen der Verbrennung und deren Abhängigkeit von Zusätzen anderer Gase. Die Vorgänge der gleichzeitigen Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd durch unzureichenden Sauerstoff werden benutzt, um einen Vorstoss in das damals noch vollkommen dunkle Problem der chemischen Verwandtschaft zu wagen. Es ist dies beiläufig fast die einzige Untersuchung Bunsens, deren Ergebnisse sich insofern als unrichtig erwiesen haben, als er einen wesentlichen Umstand, von dem sie abhingen, übersehen hatte. Dieser Umstand war der Gehalt des Gasgemisches an Wasserdampf. Bunsens Schüler, Horstmann, hat später diesen Fehler gefunden und verbessert; es ist sehr bemerkenswert, dass dieser seltene Fund nicht auf einfach erfahrungsmässigem Wege geschah, sondern dadurch gemacht wurde, dass zwischen jenem Ergebnis und den Folgerungen der allgemeinen Theorie des chemischen Gleichgewichts und des Massenwirkungsgesetzes, die Horstmann auf Grund der Energetik aufgestellt hatte, keine Uebereinstimmung herzustellen war.

Ein anderes Problem, welches seinen Ausgang am gleichen Punkte hat, ist die experimentelle Bestimmung der Flammentemperatur. Schon in jener Jugendarbeit finden sich Berechnungen der durch die Verbrennung der Gichtgase zu erreichenden Temperaturen auf Grund der Verbrennungswärmen und der Wärmekapazität der entstehenden Gasgemenge. Es konnte Bunsen nicht entgehen, dass diese Rechnungen mit den thatsächlichen Verhältnissen im Widerspruch standen, da sie viel zu hohe Temperaturen ergaben. Um nun die wirkliche Temperatur zu finden, bestimmte Bunsen den Druck, der sich in einem geschlossenen Gefäss herstellt, wenn die ganze eingeschlossene explosive Gasmasse plötzlich entzündet wird. Die Aufgabe, diesen nach tausenden von Atmosphären zu beziffernden Druck zu messen, wurde mit verblüffender Einfachheit gelöst. Das Gefäss wurde mit einer belasteten Platte nach Art eines Sicherheitsventils verschlossen, und es wurde die Grenze der Belastung bestimmt, bei der die Verschlussplatte bei der Explosion eben nicht mehr abgeworfen wurde. Hierbei stellte sich denn auch thatsächlich heraus, dass der Druck und somit die Temperatur viel niedriger war, als die oben angedeutete Rechnung ergeben hatte; Bunsen führte dies darauf zurück, dass die Verbrennung bei der entstehenden hohen Temperatur unvollständig bleibt und sich erst in dem Maasse fortsetzt, als durch die Wärmeableitung eine weitere Temperatursteigerung verhindert wird. Es ist dies die Entdeckung der Dissociationserscheinungen von der anderen Seite her; während später Deville nachgewiesen hat, dass bei hohen Temperaturen die Stoffe, wie Wasser oder Kohlendioxyd, teilweise in ihre Bestandteile zerfallen, war hier gezeigt worden, dass sich diese Bestandteile bei der hohen Temperatur nur teilweise zu den Verbindungen vereinigen können.

So könnte man noch eine ganze Reihe von späteren Forschungen nennen, die im engsten Zusammenhange mit jener ersten Arbeit stehen. Es bedarf aber keiner weiteren Beispiele, um uns erkennen zu lassen, wie auch die glänzendsten und unerwartetsten Entdeckungen nicht, wie nach Schiller das Glück, aus dem Himmel und aus der Götter Schoss fallen, sondern ruhig und regelmässig aus vorhandenen Keimen oder Sprossen hervorwachsen. Die auf der Jugendreise gepflegten technisch-chemischen Interessen haben eifrige Bearbeitung des Hochofenproblems veranlasst, und das Bedürfnis, der für diese Arbeit notwendigen Hilfsmittel nach allen Seiten Herr zu werden, hat dann zu der wissenschaftlichen Untersuchung des Verhaltens der Gase nach allen hier in Betracht kommenden Seiten geführt. Worin sich Bunsens Ueberlegenheit zeigt, ist in erster Linie die Gewissenhaftigkeit, mit der er alle Voraussetzungen, die er bei seiner Arbeit auf Grundlage des damaligen Zustandes der Wissenschaft hat machen müssen, einzeln auf ihre Richtigkeit oder auf ihre Grenzen prüft. Das hierbei immer wieder benutzte Mittel genauer Messungen in möglichst weiten Grenzen ist der Zauberstab, unter dessen Berührung die scheinbar einfachsten Dinge zum Reden gebracht werden und dabei die merkwürdigsten Aussagen machen. Hier, m. H., sehen wir den Weg offen vor uns, der zu Entdeckungen

führt, und dessen bewusste Benutzung bei Bunsen die wesentlichste Quelle seiner Erfolge war.

Vielleicht liefert uns die typische Ausbildung dieser Seite der Forschung bei Bunsen auch eine Erklärung für die merkwürdige Erscheinung, zu der wir uns nun wenden wollen. Gleichzeitig mit den eben erwähnten Arbeiten hatte Bunsen eine Untersuchung über die sogen. Cadetsche Flüssigkeit begonnen, eine fürchterlich riechende, an der Luft sich von selbst entzündende Substanz, die man durch Destillieren von Kaliumacetat mit Arsentrioxyd erhält. Diese durch sechs Jahre dauernden Untersuchungen über die Kakodylreihe haben wahrscheinlich den Ruhm des jungen Forschers viel schneller verbreitet, als seine gasanalytischen Untersuchungen, denn sie sind unter unglaublichen Schwierigkeiten und Gefahren mit einer Sorgfalt und Sauberkeit bis in die feinsten Einzelheiten durchgearbeitet worden, die ohne Beispiel war. Der Nachweis, dass ähnlich dem fünf Jahre früher von Liebig und Wöhler entdeckten Benzoyl hier ein arsenhaltiges organisches Radikal, das Kakodyl, vorhanden war, dessen Anwesenheit nicht nur in zahlreichen Verbindungen angenommen werden durfte, sondern das auch in Substanz hergestellt wurde, was beim Benzoyl nicht möglich gewesen war, wurde mit Recht als eine wichtige Bestätigung der damaligen Radikaltheorie angesehen; Berzelius, dessen Urteil damals in seinem Jahresberichte zum grössten Teile in noch heute gültiger Weise die wissenschaftliche Bedeutung der einzelnen Arbeiten feststellte, wies ihr einen sehr hohen Rang an.

Um so auffallender erscheint es, dass diese meisterhafte Arbeit die einzige geblieben ist, welche Bunsen im organischen Gebiete ausgeführt hat. Suchen wir nach den Gründen hierfür, so werden wir sie in folgenden Thatsachen finden. Bei Arbeiten dieser Art, deren Charakter ein wesentlich präparativer ist, giebt es nichts Erhebliches zu messen. Ausser der Bestimmung der Krystallgestalten der Produkte und der Ermittelung der Zusammensetzung, Dichte, Schmelz- oder Siedepunkte fand sich für diese hervortretendste Seite in Bunsens Wesen keine Bethätigung, und so erscheint es verständlich, dass seine Neigung zu der Arbeit bald verschwand. Andere Untersuchungen ähnlicher Art, bei denen nicht einmal der Reiz der Ueberwindung besonderer Schwierigkeiten vorhanden war, konnten ihn noch weniger locken. Und schliesslich hatte er sich wohl gesagt, dass er mit der Kakodylarbeit im letzten Grunde doch nur nach dem von Wöhler und Liebig gegebenen Beispiele vorging, wenn er sich auch ein experimentell viel schwierigeres Thema gewählt hatte. Sein Bedürfnis, möglichst unabgetretene eigene Wege zu gehen, fand bei dieser Art Arbeit zu wenig Befriedigung, und so sehen wir ihn diese reiche Mine ruhig für immer verlassen, nachdem er seinen Schülern Kolbe und Frankland die hier vorhandenen Schätze gezeigt und zur Ausbeutung übergeben hatte. Es ist bekannt, welche reichen Funde namentlich der letztere in dem Gebiete der metallorganischen Verbindungen gemacht hat.

Hieran lässt sich noch eine allgemeine Betrachtung knüpfen. Gewöhnlich stellt man sich vor, dass das Genie seine Ergebnisse nur so aus dem Aermel schüttet, und dass ihm seine Funde ohne besondere Mühe zufallen. Fragen wir aber die grossen Männer, ob Künstler oder Forscher, selbst, so erfahren wir das Gegenteil. Nicht das, was sie leicht und mühelos schaffen, ist das, was ihnen den dauernden Ruhm bringt. Sondern vielmehr der Drang, an der äussersten Grenze des Könnens sich zu bethätigen, und die Leidenschaft, diese Grenze auf jede Weise zu erweitern, das ist es, wodurch sie unsere Führer und Vorbilder werden, und auf solchen unbetretenen Höhen finden sie ihre Schätze. Goethes tiefes Wort: „Geniessen macht gemein" findet hier am leichtesten Verständnis, wenn man die Ausbeutung eines einmal gefundenen Gebietes nach allen Ecken und Enden durch die talentbegabte Mittelmässigkeit mit der stolzen Selbstbeschränkung vergleicht, in der ein Grosser wie Bunsen sich abwendet, nachdem er den Zugang eröffnet und die wirklich schweren Steine fortgewälzt hat.

Bei diesem Anlass wären einige Worte über Bunsens Lehrthätigkeit zu sagen. Er war nächst Liebig in seinen jungen Jahren der erfolgreichste und wirksamste Lehrer, und einige Namen aus der grossen Reihe seiner Schüler: Kolbe, Frankland, Landolt, Tyndall, Lothar Meyer, Pebal, Roscoe, Horstmann zeigen, in welchem Maasse er es verstanden hat,

begabte und arbeitsfähige Jünger heranzuziehen und zu bilden, die in seinem Geiste weiter forschten. Aber schon in seiner ersten Heidelberger Zeit macht sich ein merkwürdiger Umschwung geltend, der in den Namen Beilstein, Lieben, von Baeyer seinen Ausdruck findet. Er hat noch immer ausgezeichnete Schüler; sie bleiben aber nicht in der Richtung seiner Arbeiten, sondern gehen später ihre eigenen Wege, welche sie in das Gebiet der damals eben erblühten organischen Chemie führen. Und nachdem aus späterer Zeit noch einer der glänzendsten Namen, der des genialen Victor Meyer, zu nennen ist, in welchem sich beide Seiten der Entwicklung zum letzten Male vereinigt hatten, wird die Fülle der grossen Namen immer kleiner und kleiner. Nicht dass es an Schülern gefehlt hätte. Aber Bunsen beschränkte seinen Unterricht mehr und mehr auf elementare Dinge. Exakte Analysen machen, mit Bedacht die letzten Kleinigkeiten, von denen die Genauigkeit der Arbeit abhängt, beobachten, das konnte man immer noch von ihm lernen. Aber weitreichende wissenschaftliche Untersuchungen leitete er nicht mehr, und wenn solche in seinem Laboratorium von einem Schüler begonnen wurden, so förderte er sie nicht, sondern überliess den kühnen Jüngling seinem Schicksal.

Man hat Bunsen diese Wandlung sehr verdacht, und wenn auch der Tadel hierüber kaum in der Litteratur seinen Ausdruck gefunden hat, so ist er doch mündlich oft und rückhaltlos genug ausgesprochen worden. Wir wollen heute nicht loben oder tadeln, sondern untersuchen und feststellen. Wie Bunsens ebenbürtiger Freund Kirchhoff die Aufgabe seiner Wissenschaft, der Mechanik, dahin definiert hat, dass sie die Bewegungen möglichst einfach und vollständig beschreiben soll, so werden wir das meiste aus der angegebenen unzweifelhaften Thatsache lernen, wenn wir sie so vollständig als möglich zu beschreiben, das heisst, ihre Zusammenhänge mit anderen Thatsachen aufzudecken versuchen.

Trägheit und Arbeitsunlust war es nicht, und ebensowenig eine Abneigung gegen den Unterricht überhaupt, denn Bunsen hat in der zuletzt geschilderten Weise bis an das Ende seiner akademischen Thätigkeit tagtäglich gearbeitet, und fast seine ganze Zeit den Schülern gewidmet. Er hat also sogar den Berg überwunden, über welchen der begeistertste und erfolgreichste aller chemischen Lehrer, der Erfinder des chemischen Unterrichtslaboratoriums, über den Justus Liebig nicht hinweg gekonnt hat: die Unterrichtsmüdigkeit. Es ist vielleicht nicht so bekannt, wie es im Interesse der allgemeinen Psychologie des Professors sein sollte, dass Liebig, als er in seinem achtundvierzigsten Jahre nach einer beispiellos erfolgreichen Thätigkeit als Lehrer nach München berufen wurde, als erste und unabweisliche Forderung die stellte, dass er ganz und gar nichts mehr mit dem Laboratoriumsunterricht zu thun haben sollte. Sehen wir in dem so inhaltreichen Briefwechsel zwischen Liebig und Wöhler diese Zeit nach, so finden wir sie von Klagen über die Unerträglichkeit der Unterrichtsarbeit erfüllt, und wir müssen feststellen, dass dieselbe Angelegenheit, welcher Liebig in jüngeren Jahren seine beste Kraft gewidmet hatte, ihm später die schlimmste Last seines Lebens geworden war.

Wir begreifen dies, wenn wir uns die Gesamtheit der Thätigkeit eines solchen Mannes vergegenwärtigen. Nach drei Richtungen kann sich der im Universitätsamte stehende Gelehrte bethätigen: als Lehrer, als Forscher und als wissenschaftlicher Schriftsteller. Prüfen wir unter diesem Gesichtspunkt das Lebenswerk unserer besten Männer, so finden wir, dass sie zuweilen nur nach einer, manchmal nach zweien dieser Richtungen thätig gewesen sind, dass aber nur ganz wenige die dreifache Arbeit leisten konnten. Liebig war einer dieser Wenigen, und wir können noch heute nicht entscheiden, ob er grösser als Lehrer, als Forscher oder als Schriftsteller war. Aber auf die Dauer war dies auch einem Manne wie Liebig nicht möglich, und wir müssen es als ein grosses Glück für die Wissenschaft betrachten, dass ihm in München Gelegenheit geboten wurde, sich durch den Verzicht auf die unmittelbare Lehrthätigkeit für seine andere Forschungen frei zu halten.

Auch eine derartig konzentrierte Geistesarbeit, wie sie Bunsens Forschungsweise mit sich brachte, liess sich nicht dauernd mit gleicher Mitarbeit an den Untersuchungen seiner Schüler durchführen. Er verzichtete aber nicht, wie Liebig, auf den Unterricht überhaupt, sondern

übte ihn ferner in einer Gestalt aus, die ihm noch etwas geistige Spannkraft für die eigene Forschung übrig liess. Wer möchte die herrlichen Ergebnisse dieser eigenen Arbeiten geopfert wissen, wenn auch dafür eine Anzahl weiterer Schüler in Bunsens Forschungsrichtung festgehalten worden wären? Angesichts der begrenzten Menge Energie, die auch dem reichsten Geiste nur zu Gebote steht, handelt es sich hier um ein Entweder-Oder, und wir dürfen mit der getroffenen Wahl wohl zufrieden sein.

Diese Betrachtungen berühren einen Punkt, dessen Wichtigkeit für die künftige Entwicklung der deutschen Wissenschaft nicht gering angeschlagen werden darf. Welchen grossen Teil der Energie gerade unserer hervorragendsten Forscher, die im akademischen Lehramte stehen, müssen wir zu Arbeiten verbraucht sehen, die von minderen Geistern ebensogut, ja vielleicht meist noch besser geleistet werden könnten! Meist wird der Forscher, je bedeutender er ist, auch äusserlich einen um so grösseren Wirkungskreis haben, und gleichzeitig wächst die Summe der Ansprüche an seine Zeit und Arbeit für Sitzungen, Examina, Verwaltungsgeschäfte aller Art. Statt dass der Mann im vorgerückteren Alter der beginnenden Erschöpfung seiner Kräfte entsprechend entlastet und für die wichtigste aller Arbeiten, die reine Forscherthätigkeit, freigehalten wird, beschränkt man ihm zunehmend seine Zeit und Kraft und vernutzt den feingearbeiteten Organismus zu grober Thätigkeit.

Ich beeile mich, hinzuzufügen, dass es nicht überall so ist. Es giebt in Deutschland Unterrichtsbehörden, deren leitende Persönlichkeiten über diese Verhältnisse vollkommen klar sind, und die gegebenenfalls mit einer Feinheit des Verständnisses eingreifen und helfen, die ihnen ein dauerndes und grosses Verdienst um die Wissenschaft sichert. Aber ich fürchte, dass doch an mancher massgebenden Stelle jene nutzlose Verschwendung eines der kostbarsten und seltensten Produkte, welche ein Volk erzeugt, der wissenschaftlichen Genialität, gar nicht als Verschwendung empfunden wird. Ja, ich kann die Befürchtung nicht unterdrücken, dass umgekehrt die Befreiung eines solchen Mannes von der Amtslast unter Bedingungen, dass er seine Forschungen frei fortsetzen kann, als eine nicht zu billigende Verschleuderung staatlicher Mittel angesehen werden könnte.

Doch es ist hier nicht der Ort, diese schwierigen Fragen zu erörtern; wir wenden uns zu Bunsens Arbeiten zurück.

Es ist nicht möglich, hier auch nur die wichtigsten alle zu besprechen; wir nehmen daher alsbald die berühmteste von allen, die gemeinsam mit Kirchhoff gemachte Entdeckung der Spektralanalyse vor.

Auch die Wurzeln dieser Arbeit lassen sich leicht erkennen; sie nahm ihren Ausgang von Bunsens Bemühungen um die Vervollkommnung der Analyse. Es ist schon erwähnt worden, dass das Interesse an der analytischen Technik bei Bunsen die Beziehung zu seinen Schülern am längsten aufrecht erhalten hat; ebenso bekannt ist, mit welcher Liebe und mit welchem Erfolg Bunsen an der Entwicklung der analytischen Methoden thätig gewesen ist. Und zwar sind es nicht nur die quantitativen Methoden, wie die der Gasanalyse und der von ihm begründeten Jodometrie, sondern fast noch mehr die qualitativen, die er im Sinne einer fortschreitenden Verfeinerung entwickelt hat. Der Ersatz des Lötrohrs durch die von ihm erfundene Gaslampe, und die Ausbildung der „Flammenreaktionen" sind ein laut redendes Zeugnis hierfür.

Aus Bunsens eigenem Munde ergiebt sich die Entwicklung der Spektralanalyse als ein regelmässiges Ergebnis seiner analytischen Thätigkeit. Die farbigen Flammen, welche durch manche Stoffe erzeugt werden, waren schon lange bekannt und wurden auch teilweise zur Erkennung bestimmter Stoffe benutzt. Doch herrschte in dieser Beziehung vielfache Unsicherheit; so war insbesondere das immerwährende Auftreten der gelben Natriumflamme auch dort, wo anderweit nachweisbares Natrium nicht vorhanden war, eine nicht leicht zu deutende Erscheinung. Ebenso erwies sich die Verdeckung der anderen Flammenfärbungen durch das gelbe Natriumlicht als ein böses Hindernis. Bunsen versuchte anfangs die Anwendung von Strahlenfiltern, d. h. von farbigen Gläsern und Lösungen, die nur enge Gebiete von Lichtstrahlen durchliessen. In einem Gespräche hierüber mit Kirchhoff, dessen Berufung nach Heidelberg Bunsen kurz nach ihrem Bekanntwerden an der Breslauer

Universität bewirkt hatte, schlug ihm dieser als das allgemeinste Mittel zur Trennung der verschiedenen Flammenfärbungen die spektrale Zerlegung des Lichtes vor, und war ihm auch bei der Konstruktion des ersten, recht primitiven Apparates behilflich. Der Erfolg war der bekannte, durchschlagende.

Allerdings bedurfte es noch sehr sorgfältiger Untersuchungen darüber, ob wirklich mit einem bestimmten Stoffe auch stets dasselbe Spektrum verbunden war, und insbesondere war das nahezu unvermeidliche Auftreten der Natriumlinie einwurfsfrei zu erklären. Mit der charakteristischen Einfachheit der Hilfsmittel erledigt Bunsen diese heikle Aufgabe. Er verpufft drei Milligramme Natriumchlorat mit Milchzucker in seinem Zimmer und findet, dass die Lampe etwa zehn Minuten lang ein deutliches Natriumlicht ausstrahlt. Da eine Sekunde zur Beobachtung reichlich genügt, so ergiebt sich unter Berücksichtigung des Rauminhaltes des Zimmers und der Luftmenge, welche in einer Sekunde durch den Brenner geht, die obere Grenze der Natriummenge, die man auf solche Art nachweisen kann. Bunsen findet die unvorstellbare kleine Menge von einem Dreimilliontel Milligramm. Hernach ist ihm bei anderen Versuchen der gleichen Art der Zweifel gekommen, ob nicht der entstandene Rauch im Zimmer allzu ungleich verteilt war. Um sich darüber zu beruhigen, nimmt er seinen Regenschirm, spannt ihn auf und bringt mit seiner Hilfe die gewünschte Gleichförmigkeit der Luftmischung zu Wege.

Wieder sehen wir, wie der Zauberstab quantitativer Messungen die Wirkung hat, den Forscher aus dem Gewirre unsicherer Möglichkeiten auf den sicheren Boden übersehbarer Thatsachen zu geleiten. Dabei handelt es sich nicht einmal um sehr exakte Messungen im Sinne hoher prozentischer Genauigkeit, sondern nur um Feststellung der Grössenordnung. Indem Bunsen die Erscheinung auf solche Weise in die zusammensetzenden Faktoren auflöst, gelangt er zu seinem einfachen und weittragenden Ergebnis.

Ueberblickt man in solchem Sinne die Entdeckung der Spektralanalyse, so macht sie den Eindruck, als sei gar kein besonderer Aufwand von Scharfsinn dazu erforderlich gewesen. Darf ich meine Ueberzeugung dahin aussprechen, dass in der That in dieser Entdeckung nicht mehr Scharfsinn steckt, als in vielen anderen, die Bunsen gemacht hat? Dass wir seinen Erfolg so sehr bewundern, liegt nicht in dem, was bei dem Entdecker vorangegangen war, sondern in dem, was der gemachten Entdeckung nachfolgte. Die Möglichkeit, auf Grund des neuen Verfahrens die chemische Zusammensetzung der Sonne und der Gestirne zu bestimmen, an deren qualitative Analyse vorher niemand zu denken gewagt hatte, ist maassgebend für die Hochschätzung dieser Sache geworden, und man hat die Grösse des Anwendungsgebietes mit der Grösse des Mittels verwechselt. Ich sage dies nicht, um Bunsen zu verkleinern. Für mich bliebe die Wertschätzung seines Geistes die gleiche, wenn er sich auch zufällig nicht mit der Frage der Lichtemission glühender Dämpfe beschäftigt hätte, und wenn die Entdeckung der Spektralanalyse einem anderen zugefallen wäre. Aber anderseits musste er seine Entdeckung machen, wenn er sich mit dieser Angelegenheit befasste, denn aus seinen anderen Arbeiten, z. B. den unmittelbar vorausgegangenen photochemischen Untersuchungen, geht hervor, dass ihm der Sprung von sorgfältigster Einzelarbeit an kleinsten Stoffmengen zu der umfassenden Betrachtung tellurischer und kosmischer Gesamtvorgänge vollkommen natürlich und geläufig war.

Mit solchen Betrachtungen an der Hand von Bunsens Arbeiten könnte ich noch lange fortfahren; wie wäre es denn möglich, den Reichtum eines solchen Geistes auch nur nach einer Seite im Rahmen eines kurzen Vortrages zu erschöpfen? Aber ich muss mich beschränken und will nur noch auf einen wichtigen Punkt hinweisen. In allen Arbeiten Bunsens nehmen wir wahr, wie er, von einer ganz bestimmten und begrenzten Frage ausgehend, alsbald zu den mannigfaltigsten Wechselbeziehungen eben dieser Frage mit zahlreichen anderen wichtigen Dingen kommt. Umgekehrt beantwortet er solche Fragen nie auf eine einzige Weise, sondern er gelangt von ganz verschiedenen Seiten auf den gleichen Punkt. Kurz, er hat, um mit einem anderen deutschen Geistesriesen zu sprechen, stets mehr als ein Eisen im Feuer.

An dieses überaus wichtige Prinzip der wissenschaftlichen Technik wurde ich erinnert,



als vor einiger Zeit bei Gelegenheit der täglichen Laboratoriumsgespräche Herr Dr. Bredig auf gewisse Schwierigkeiten hinwies, die zur Zeit sich der Entwickelung der physikalischen Chemie entgegenstellen. Ueberlegt man, dass allein die Zeitschrift für physikalische Chemie mit ihren vier jährlichen Bänden einen Umfang von fast dreitausend Seiten hat, so dass ein Chemiker, der nur von dieser Seite seiner Wissenschaft vollständige Kenntnis nehmen will, täglich, eingeschlossen Sonn- und Feiertage, je acht Druckseiten lesen und verdauen muss, so begreift man, welche Schwierigkeit die Fachgenossen, die sich den anderen Gebieten unserer Wissenschaft widmen, bei dem Versuch des Eindringens in die physikalische Chemie empfinden, und wie natürlich es erscheinen muss, wenn sie sich diese Belästigung fernhalten. Es wurde die Frage erörtert, ob sich nicht Mittel finden liessen, den allgemeinen Zusammenhang der Wissenschaft trotzdem aufrecht zu erhalten, und es wurde an eine Fusion unserer Gesellschaft mit der Chemischen Gesellschaft, oder an einen allgemeinen Verband der chemischen Vereine mit gegenseitiger Erleichterung des Bezugs der Schriften gedacht. Mich hatte Dr. Bredigs Anregung lebhaft berührt, doch konnte ich lange keinen gangbaren Weg finden; immer wenn ich irgend einen Plan mir in die Wirklichkeit übersetzt vorstellte, wollte die Sache nicht gehen und die verschiedenen Elemente keine wohlkrystallisierte Verbindung geben.

Schliesslich wurde mir klar, dass wir bei unserer Elektrochemischen Gesellschaft einen Anfang machen müssen. Die Elektrochemie war seiner Zeit der Trompetenstoss gewesen, der die zerstreuten Truppen zusammengerufen hatte, aber bereits in den letzten Jahren hat es sich gezeigt, dass in unserer Gesellschaft allerlei andere Dinge nach Luft und Licht verlangten, die nicht Elektrochemie waren. Alle unter uns, die vor drei Jahren in Leipzig an der Versammlung teilgenommen hatten, werden sich erinnern, mit welchem dankbaren Interesse wir Dr. Goldschmidts prachtvolle Versuche über die Reduktion von Metalloxyden mit Aluminium und Dr. Zsigmondys Vorführung wässeriger Lösungen von metallischem Golde entgegennahmen, die doch beide mit der Elektrochemie recht wenig zu thun haben. Und ähnliche Erscheinungen haben sich seitdem wiederholt. Ausser der Elektrochemie giebt es noch zahlreiche andere Gebiete der physikalischen Chemie, die theoretisches und praktisches Interesse haben, und für welche früher oder später eine Zusammenfassung der beteiligten Fachgenossen eintreten wird und muss. Hat da nicht unsere Gesellschaft das Recht und die Pflicht, sich zum Organ solcher Bestrebungen darzubieten, indem sie sich zu einem Vereine erweitert, der sich die Pflege des ganzen Gebietes der physikalischen Chemie, insbesondere im Sinne einer Vermittelung zwischen Wissenschaft und Technik, zur Aufgabe stellt?

Nun, m. H., ich sehe Ihre erstaunten Gesichter und höre sagen: das ist ja ganz gut und schön, und wir wollen darüber reden, aber was hat das mit Bunsen zu thun? Ich bitte nur noch um ganz wenig Geduld.

Als ich in meinen Ueberlegungen so weit gekommen war, machte ich wieder das Experiment im Kopfe, dass ich mir die umgewandelte Gesellschaft in Thätigkeit vorstellte. Da entstand alsbald die neue Frage: wie soll sie heissen? „Deutsche Physikalisch-chemische Gesellschaft" ging nicht, das brachte die entscheidende Beziehung zur Technik nicht zum Ausdruck. „Deutsche Gesellschaft zur Pflege der Beziehungen zwischen wissenschaftlicher und technischer physikalischer Chemie" brachte dies wohl zum Ausdruck, aber ich sehe es Ihren Gesichtern an, dass Sie mit mir einig sind: auch dieser Name geht nicht. Und es sah aus, als sollte der ganze Plan an dem Mangel eines geeigneten Namens für das neue Gebilde scheitern. Denn ohne einen Namen, der jedermann alsbald klar machte, was wir wollten und in welchem Sinne wir arbeiteten, konnten wir nicht darauf rechnen, uns zur Geltung und zu umfassender Thätigkeit zu bringen.

Sehen Sie nun, m. H., was diese Sache mit Bunsen zu thun hat? Der Name Bunsen ist das Panier, unter dem sich freudig alle die scharen werden, deren Mitarbeit wir uns wünschen. Als Deutsche Bunsengesellschaft wollen wir an die grosse Aufgabe gehen, die vorher bezeichnet worden ist, im Sinne Bunsens wollen wir uns bemühen, einerseits überall im Gebiete der physi-



kalischen Chemie die vorhandene Technik wissenschaftlich zu vertiefen, anderseits die Ergebnisse der Wissenschaft der Technik zu vermitteln und ihr so stets frisches Lebensblut zuzuführen. Wer hat dies vorbildlicher und uneigennütziger gethan, als Bunsen, wer hat mehr als er verstanden, die Praxis wissenschaftlich und die Wissenschaft praktisch zu machen? Indem wir uns nach ihm nennen, stellen wir uns sein grosses Beispiel beständig vor Augen. Sein Name wird uns aufschrecken, wenn wir einmal zu ungünstiger Zeit uns in Einseitigkeit und Engherzigkeit verlieren wollten. Als ein vollkommener Katalysator wird er auf uns und unsere Nachfolger wirken, alles Gute und Grosse fördernd und beschleunigend, das wir hervorzubringen fähig sind, und alle unerwünschten und störenden Nebenprodukte verhindernd und vernichtend.

Ein prächtiges Denkmal wird sich bald an der Stelle erheben, an welcher Bunsen den grössten Teil seines arbeits- und segensreichen Lebens verbracht hat. Aber wie könnte ein Bild aus Erz oder Marmor das ausdrücken, was Bunsen uns war und immer sein wird? So wollen wir uns selbst in dem Besten, was wir geben können, in unserer Arbeit, ihm zum Denkmal darbringen. Was sterblich an ihm war, wird uns jenes Bild in die Erinnerung zurückrufen. Was aber der Tod nicht vernichten konnte, das ewige Erbe seines grossen Geistes lebendig zu erhalten, dass es Frucht und Segen von Jahrhundert zu Jahrhundert bringe, das soll die dauernde Aufgabe seines lebendigen Denkmals, der Deutschen Bunsengesellschaft sein!

(Lebhafter Beifall.)

Erster Vorsitzender: Sie sehen, Herr Kollege, wie sympathisch die ganze Gesellschaft Ihrem Vorschlag gegenübersteht. Ich will hinzufügen, dass auch der Vorstand derselben Meinung ist, und da ich persönlich nicht Gelegenheit hatte, gestern der Vorstandssitzung beizuwohnen, möchte ich bestätigen, dass auch ich zu denen zähle, die warm für Ihren Vorschlag eintreten, sowie auch Herr Wilke, der es mir gestern schriftlich mitteilte. Leider erlaubt das Statut nicht, sofort hier per Akklamation die Aenderung vorzunehmen, die Sie vorschlagen; das wäre vielleicht am praktischsten, aber die Statuten erlauben es eben nicht. Derartig wichtig ist es, dass der Vorstand gemeint hat, man solle kein Gras darüber wachsen lassen, sondern in einer ausserordentlichen Sitzung in diesem Sommer die Sache weiter durchberaten und vorbereiten und dann bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung in Hamburg eine ausserordentliche Versammlung zu berufen, wo ich hoffe, dass Ihr Vorschlag glänzend angenommen wird, vielleicht unter kleinen Aenderungen. Ich will nicht schliessen, ohne Ihnen ein Wort des Dankes zu bringen für die grosse Mühe, die Sie der Gesellschaft gewidmet haben. Das Resultat, das wir hier in einer kleinen Stunde gehört haben, ist das Resultat vielen Nachdenkens und vieler Zeitverwendung, wofür die ganze Gesellschaft aufs wärmste dankt.

Es liegt also nunmehr Punkt 4 der Tagesordnung vor, und nun kommt wieder die Zeitfrage. Ich glaube, wir haben bei früheren Gelegenheiten für die Dauer der Vorträge immer als Norm 20 Minuten angenommen. Das soll nicht so streng genommen werden, aber man hat dann immer einen Anhalt. Ich möchte diese Zeitdauer wenigstens ungefähr einhalten, oder ist vielleicht die Versammlung anderer Meinung? — Das ist nicht der Fall. Ich möchte nun Herrn Kollegen Abegg bitten, zu seinem Vortrag das Wort zu ergreifen.

Herr Professor Dr. R. Abegg-Breslau:

EINE NEUE METHODE ZUR BESTIMMUNG VON IONENBEWEGLICHKEITEN.

(Nach Versuchen von B. D. Steele)[1].

Die direkte Messung von Ionenfortbewegungen durch den elektrischen Strom ist zuerst von Lodge[2]) versucht worden; später sind eine Reihe weiterer Versuche von Wetham dazugekommen, doch haben alle diese zu keiner allgemeiner brauchbaren Methode geführt, und die Resultate sind infolge von Missdeutungen der Vorgänge teilweise sehr ungenau, teilweise völlig unrichtig ausgefallen. Erst einer sehr

1) Ausführlicheres siehe Trans. Chem. Soc. **1901**, Vol. 79, 414.

2) Brit. Assoc. Rep. **1886**, 395.



schönen experimentellen und theoretischen Untersuchung von Professor Masson[1]) in Melbourne gelang es, die für solche Messungen wichtigen Bedingungen klarzulegen, unabhängig von zwei rein theoretischen Untersuchungen von F. Kohlrausch[2]) und H. Weber[3]), die übereinstimmende Ergebnisse lieferten. Massons Untersuchungsmethode hat aber den Nachteil, dass sie nur auf die Beweglichkeiten der Ionen in Gelatine (1) anwendbar ist und die Benutzung farbiger (2) Elektrolyte erfordert, welche die Bedingung, mit den zu messenden Ionen keine Fällungsreaktion zu geben, nur in relativ wenigen Fällen erfüllen. Die Bedingung (1) ist misslich, weil nach den Untersuchungen unseres Altmeisters Hittorf, wie seiner Nachfolger, die Einlagerung von Diaphragmen, also auch von Gelatine, nicht ohne Einfluss auf die Ionenbeweglichkeiten ist, und gerade die Beweglichkeiten in rein wässrigen Lösungen die Grössen sind, welche für die Theorie der Stromleitung fundamentale Bedeutung besitzen.

Durch die Vermeidung der Bedingungen 1 und 2 ist es Herrn Steele nun gelungen, die Massonsche Methode so umzugestalten, dass die bisher schwierige Aufgabe der exakten Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten oder Ueberführungszahlen auf einem eleganten und mit minimalem Zeitaufwand zum Ziele führenden Wege von allgemeiner Anwendbarkeit gelöst werden kann. Ihr Prinzip lässt sich folgendermaassen darlegen:

Schichten wir in einem vertikalen Rohr zwei Elektrolytlösungen mit einem gemeinsamen Ion, z. B. Anion (also etwa $LiCl$ und KCl), die von annähernd äquivalenter Konzentration seien, übereinander und schicken in einer gegebenen Richtung einen elektrischen Strom hindurch, so wird sich das gemeinsame Ion in der einen Richtung, die beiden verschiedenen Ionen hintereinander in der entgegengesetzten Richtung fortbewegen.

Wir unterscheiden nun drei Fälle, je nachdem die Beweglichkeit des nachfolgenden Ions gleich (I), grösser (II) oder kleiner (III) als die des vorderen ist. Hieraus ergiebt sich sofort bezüglich der Leitfähigkeit und des Potentialgefälles, dass für I beide Grössen denselben Betrag in beiden Elektrolyten haben, während in II die Leitfähigkeit des vorderen[1]) Elektrolyten geringer, sein Potentialgefälle also steiler als im hinteren Teile wird und in III der umgekehrte Unterschied sich einstellt[2]).

Da nun der osmotische Druck (ohne Rücksicht auf den Strom) je das ungleiche Ion des einen Elektrolyten in den anderen hineintreibt, der ein Vakuum für dieses Ion darstellt, so wird in Fall I jedenfalls eine Diffusionsvermischung der beiden Elektrolyten die anfangs scharfe Grenze verwischen. Im Fall II wird diese Diffusion noch dadurch gefördert, dass das vordere, spezifisch langsamere Ion rückwärts in ein Gebiet geringeren Potentialfalls gelangt, wo die verminderte Triebkraft es noch weiter verlangsamt, während das hintere beweglichere Ion, vorwärts diffundierend, in dem Elektrolyten mit steilerem Potentialgefälle noch beschleunigt wird.

Der Fall III dagegen liefert das interessante und für die Massonsche, wie unsere neue Methode fundamental wichtige Resultat[3]), dass die Grenze zwischen den beiden Elektrolyten automatisch scharf erhalten wird; denn sobald eines der vorderen beweglichen Ionen hinter die Grenze zurückdiffundiert, wird es von dem dort herrschenden stärkeren Potentialgefälle wieder nach vorwärts beschleunigt, und umgekehrt wird eines der etwa vordiffundierten, spezifisch langsameren Ionen in dem Bereich des schwächeren Potentialfalls mit den geschwinderen Genossen nicht mehr Schritt halten können und in die Grenzschicht zurückfallen. Diese Grenzschicht aber bewegt sich mit einer Geschwindigkeit, die gleichzeitig die Geschwindigkeit der vordersten, langsameren Ionen unter ihrer höheren Triebkraft und der letzten schnelleren

1) Ostw. Zeitschr. **29,** 501, 1899.
2) Wiedem. Ann. **62,** 209 (1897).
3) Berl. Akad. Ber. **1897,** 836.

1) Hier wie weiterhin in der Bewegungsrichtung der beiden ungleichen Ionen gerechnet.

2) Hierbei ist ungefähr gleicher Dissociationsgrad beider Elektrolyte angenommen, was meist zutrifft. Im Fall grosser Verschiedenheit kann es vorkommen, dass z. B. trotz grösserer Beweglichkeit eines Ions ein Salz schlechter leitet, als das des spezifisch langsameren Ions und dann bei Stromdurchgang ein steileres Potentialgefälle erzeugt.

3) Was zuerst von Wetham bemerkt, aber nicht in seiner wesentlichen Bedeutung erkannt wurde (Ostw. Zeitschr. **11,** 224 [1893]).

Ionen unter ihrer geringeren Triebkraft darstellt. Sei im vorderen Teil die Triebkraft P Volt/cm und die spezifische Beweglichkeit (für $P = 1$) der vorderen, schnelleren Ionen gleich u, so ist die Geschwindigkeit U aller dieser Ionen, also auch der letzten, die Grenze bildenden, gleich $P \cdot u$.

Denkt man sich nun an das der besprochenen Grenze abgewandte Ende des vorderen Elektrolyten noch einen neuen Elektrolyten stossend, der nunmehr das Kation, in unserem Beispiel $K^{\cdot}$, mit ihm gemeinsam habe, während er ein anderes, und zwar spezifisch langsameres Anion, etwa Acetat (Ac'), besitzt, so wird derselbe Strom, der die Grenze $Li^{\cdot}/K^{\cdot}$ scharf erhält, aus ganz gleichem Grunde auch eine scharfe Cl'/Ac'-Grenze bedingen, die sich natürlich im entgegengesetzten Sinne wie $Li^{\cdot}/K^{\cdot}$, und mit einer anderen Geschwindigkeit V bewegt. Dieses V ist offenbar die Geschwindigkeit der an der Cl'/Ac'-Grenze befindlichen Cl'-Ionen, deren spezifische Geschwindigkeit v mit der Triebkraft auf der Cl'-Seite der Grenze multipliziert ist. Da weiter die Triebkraft mit dem Potentialfall P identisch ist, den der Strom in dem mittleren Elektrolyten KCl herstellt, indem dessen Leitfähigkeit von der einen bis zur anderen Grenze gleich bleibt, so ist, ebenso wie vorher $U = P \cdot u$, jetzt $V = P \cdot v$, und das Verhältnis $\frac{U}{V}$ der Geschwindigkeiten, mit denen sich die Grenzen fortbewegen, giebt sonach gleichzeitig das Verhältnis $\frac{u}{v}$ der beiden spezifischen Ionenbeweglichkeiten des **mittleren** Elektrolyten, ohne dass wir die Grösse von P hierzu kennen müssen.

Während Masson nun den mittleren Elektrolyten in gelatiniertem Zustande verwandte, wodurch die Schwierigkeit vermieden wird, von Anfang an scharfe Grenzen zwischen den drei Elektrolyten herzustellen, und ferner zur Erkennung der Grenzen zwischen den Ionen des mittleren und den verfolgenden „Indikator-Ionen" letztere farbig wählte, erreichte Herr Steele die ursprüngliche scharfe Begrenzung der Elektrolyten dadurch, dass er umgekehrt die beiden Indikatorelektrolyte in gelatinierter Form anwandte, während der Mittelelektrolyt, dessen Ionenbeweglichkeiten zu ermitteln, in einem **U**- oder **H**-Rohr mit vertikalen Schenkeln A und B in Gestalt rein wässeriger Lösung untergebracht wird. Durch Schliffe oder Kautschukverbindungen werden dann die Zellen C oder D mit den Elektroden und dem gelatinierten Indikatorelektrolyten U bequem an das **U**- oder **H**-Rohr angefügt. Beistehende Fig. 209 ergiebt ohne weitere Erklärung die Einrichtung der Apparate, die leicht selbst hergestellt werden können.

Bezüglich der Auswahl der Indikatorelektrolyte haben wir nun gefunden, dass man keineswegs auf die Grenzen farbig/farblos angewiesen ist, sondern dass auch zwei farblose Elektrolyte lediglich vermöge des Unterschiedes ihrer optischen Dichte ausgezeichnet scharf erkennbare Grenzen geben. Dadurch sind wir nunmehr in der Lage, für jedes Ion, mit Ausnahme des langsamsten seiner Art, ein passendes Indikator-Ion zu finden. Bildet der Indikatorelektrolyt eine spezifisch schwerere Lösung als der Mittelelektrolyt, so benutzt man die Elektrodenzellen D; bildet er eine spezifisch leichtere Lösung, so wendet man die Zellen C an, indem man also den Indikatorelektrolyten entweder über- oder unterschichtet. Da die Konzentrationen von Mittelelektrolyt und Indikator etwa[1]) äquivalent sind, so lässt sich aus den Valsonschen Moduln der Dichteunterschied gut im voraus überschlagen.

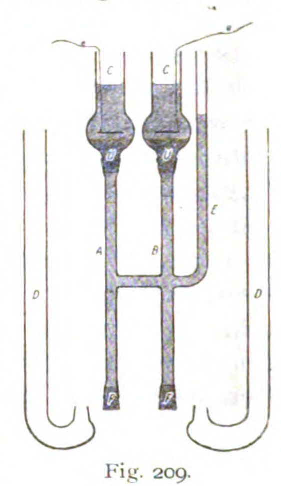


Fig. 209.

Die Messungen von U und V wurden so ausgeführt, dass mittels eines Kathetometers von Zeit zu Zeit die Vorwärtsbewegung der beiden Grenzschichten gemessen wurde, was mit einer

1) Nach Kohlrausch (l. c.) wie Masson stellt bei der Elektrolyse eine bestimmte Konzentration c_m des Mittelelektrolyten jenseits der Grenze im Indikatorelektrolyten automatisch eine Konzentration c_i her, so dass $\frac{c_m}{c_i}$ = Verhältnis der Ueberführungszahlen der beiden grenzbildenden Ionen in den beiden Elektrolyten; die Konzentration im Indikator ist daher stets etwas kleiner als im Mittelelektrolyten.

2 n. $MgSO_4$.

Kationen- Grenze	Anionen- Grenze	Indikatoren	$V/(U+V)$	nach Hittorfs Methode	Masson in Gelatine
Cu/Mg	SO_4/CrO_4	$CuSO_4$ und K_2CrO_4	0,729	0,732 und 0,744	0,690
Cu/Mg	$SO_4/C_2H_3O_2$	$CuSO_4$ und $NaC_2H_3O_2$	0,734		
Cd/Mg	$SO_4/C_2H_3O_2$	$CdSO_4$ und $NaC_2H_3O_2$	0,738		
Li/Mg	$SO_4/C_2H_3O_2$	Li_2SO_4 und $NaC_2H_3O_2$	0,56 bis 0,61		

Genauigkeit von $\pm$ 0,1 mm bei passender Beleuchtung der Grenzen geschehen konnte. Da nichts im Wege steht, die von der Grenze zu durchlaufende Strecke mehrere Centimeter lang zu machen, so ersieht man, dass die Methode eine sehr grosse Genauigkeit liefert.

Als Beispiel erhaltener Beobachtungsdaten seien einige Zahlen für 1 n. KBr wiedergegeben:

Nach	30	54	72	103 Min.	
war die Kationen- grenze um d =	13,2	22,8	29,0	39,9	mm vorgerückt:
war die Anionen- grenze um d' =	12,3	20,4	26,6	35,5	
daraus folgt $\frac{d}{d'} = \frac{U}{V} =$	0,930	0,895	0,903	0,893,	oder
$\frac{d}{d+d'} = \frac{U}{U+V} =$ Ueberführungszahl des Kations:	0,482	0,472	0,474	0,472.	

In den der Untersuchung zugänglichen Konzentrationen ist die Methode nach oben begrenzt durch die Gelatinierbarkeit der Indikatorlösungen, die bis etwa 2 n. bei Zimmertemperatur in fast allen Fällen vorhanden ist. Nach unten ist sie durch die Sichtbarkeit der Grenze beschränkt, die noch für $^1/_{10}$ normale Lösungen meist deutlich genug zur Messung war. Mit Hilfe anderer Methoden zur Ermittlung der Lage der Grenze, die zum Teil bereits ausprobiert sind, auf die ich aber heute nicht eingehen will, werden wir den Messbereich noch erheblich nach grösseren Verdünnungen zu ausdehnen können.

Es ist nötig, die Messröhre in ein Wasserbad zu tauchen, damit die Stromwärme keine erheblichen Konvektionsströmungen im Elektrolyten und so eine Verwaschung der Grenze herbeiführe. Auch müssen aus dem gleichen Grunde grosse Unterschiede der Stromerwärmung im Mittelelektrolyten und in den Indikatorteilen vermieden werden, und deshalb wählt man gut die Indikatoren nicht von sehr erheblich kleinerer Beweglichkeit oder geringerer Dissociation als den Mittelelektrolyten; so erwies sich z. B. $CdCl_2$ als Indikator unbrauchbar für KCl, sehr wohl aber verwendbar für $MgCl_2$.

Zur Vermeidung der Bildung der schnellwandernden $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen an den Elektroden, welche die Indikator-Ionen überholen und den zur Aufrechterhaltung der Grenze nötigen Unterschied im Potentialfall zu beiden Seiten verwischen würden, müssen passende Vorrichtungen getroffen werden; so wurde angewandt bei den Kationen-Indikatoren gegen $H^{\cdot}$-Bildung: in $CuSO_4$ Kupferanode, in $CdSO_4$ Kadmiumanode, in $LiCl$ Zusatz von Li_2CO_3, bei den Anionen-Indikatoren gegen OH'-Bildung: in Na-acet Zusatz von Essigsäure, in K_2CrO_4 Zusatz von $K_2Cr_2O_7$.

Wichtig ist es zunächst, zu zeigen, dass die auf diesem Wege bestimmte Ueberführungszahl von der Wahl der Indikatoren unabhängig ist, oder dass das Geschwindigkeits**verhältnis** der beiden Grenzen nur von dem Mittelelektrolyten bestimmt wird; Versuche an 2 n. $MgSO_4$ hatten das in obenstehender Tabelle gegebene Resultat.

Während die ersten drei Versuche recht gute Uebereinstimmung, auch mit den beiden von Herrn **Steele** nach der üblichen **Hittorf**schen analytischen Methode gewonnenen Zahlen zeigen, giebt der vierte Versuch inkonstante und falsche Zahlen, weil hier das Indikator-Kation $Li^{\cdot}$ nicht die notwendige Bedingung erfüllt, spezifisch langsamer als das vorausgehende Kation $Mg^{\cdot\cdot}$ zu sein.

Die folgende Tabelle enthält die Messungen an Alkalisalzen (Indikatoren $Li^{\cdot}$ und $C_2H_3O_2'$),

Salz	N	$V/(U+V)$				
		Steele a	Steele b	Masson	Kohlrausch	Hittorf d
KCl	2,0	0,489	0,493—0,486	0,483	0,503	—
	1,94	—	—	—	—	0,516
	1,0	0,488	0,493—0,486	0,490	—	—
	0,7	—	—	—	—	0,515
	0,5	0,490	0,041—0,488	0,495	—	—
$NaCl$	2,9	—	—	—	—	0,647
	2,0	0,590	0,595—0,587	0,587	0,600	—
	1,0	0,592	0,593—0,587	0,595	—	—
	0,8	—	—	—	—	0,634
	0,5	0,597	0,603—0,596	0,598	—	—
KBr	3,1	—	—	—	—	0,528
	2,0	0,468	0,472—0,462	—	—	—
	1,0	0,473	0,477—0,470 0,482—0,472	—	—	—
	0,5	0,478	0,480—0,476	—	—	—
	0,1	0,483	0,486—0,479	—	—	—
	0,07	—	—	—	—	0,514
$NaBr$	0,5	0,595	0,597—0,594	—	—	—

und zwar die Ueberführungszahl des Anions, berechnet aus dem Verhältnis der in gleicher Zeit durchwanderten Strecken einerseits der Anionengrenze allein, anderseits der Summe beider Ionengrenzen. In der Kolumne Steele ist unter *a* das Mittel aller Ablesungen nach verschiedenen Zeitdauern des Versuches gegeben, unter *b* die in einem Versuche gefundenen extremen Werte, die ein Urteil über die Grösse oder richtiger die Kleinheit der Beobachtungsfehler gestatten.

Ueber die Wahl der Elektrodenspannung sei nur gesagt, dass sie gemäss der Nernstschen Diffusionskettentheorie für jede Ionengrenze eine gewisse Grösse übersteigen muss, um Diffusion zu verhindern, anderseits darf sie eine andere höhere Grenze nicht übersteigen, um die Stromwärme nicht zu gross zu machen. Sind diese Spannungsbereiche für die beiden Grenzen eines Versuches verschieden, so wählt man die Querschnitte der Röhren für jede der Grenzen so verschieden, dass die Potentialgefälle die erforderlichen Werte annehmen. Da die brauchbaren Spannungsbereiche meist ziemlich grossen Spielraum gewähren, so genügen fast für alle Fälle Rohrkombinationen von den Querschnittverhältnissen 1:1, 1:2, 1:3, 2:3, die aus drei entsprechenden Rohren leicht zusammensetzbar sind.

Berechnet man für die Versuche den Potentialfall P in dem Mittelelektrolyten mittels des galvanometrisch gemessenen Stromes und der Kohlrauschschen Leitfähigkeitsdaten, so lassen sich die beobachteten Geschwindigkeiten U und V auf die Einheit des Potentialgefälles in u und v umrechnen (durch Division mit P), und ergeben so folgende Werte für u und v in cm/sec (vergl. nachstehende Tabelle).

Die vorzügliche Uebereinstimmung dieser Werte mit den daneben gestellten, die aus den Kohlrauschschen Leitfähigkeiten und den oben gewonnenen Ueberführungszahlen berechnet sind, zeigt, dass in der That die Bewegung der Grenzen

	N	u		v	
		U/P	aus Leitfähigkeit und Ueberführungszahl ber.	V/P	aus Leitfähigkeit und Ueberführungszahl ber.
KCl	2,0	0,000483	0,000490	0,000458	0,000468
	0,5	0,000553	0,000542	0,000529	0,000520
$NaCl$	2,0	0,000274	0,000275	0,000395	0,000396
	1,0	0,000318	0,000315	0,000452	0,000456
KBr	2,0	0,000538	0,000537	0,000471	0,000472
	1,0	0,000542	0,000557	0,000484	0,000500
	0,5	0,000568	0,000572	0,000516	0,000523

identisch ist mit der Geschwindigkeit der Ionen des Mittelelektrolyten. Die Tabelle zeigt ferner, dass die Beweglichkeiten eines und desselben Ions nicht immer dieselben sind, sondern mit Konzentration und Elektrolyt variieren; dies hängt, wie bekannt[1]), mit der Verschiedenheit des Dissociationsgrades x zusammen, dem die in gegebener Lösung vorhandenen Ionenbeweglichkeiten proportional sind, so dass $u = x \cdot u_0$ und $v = x \cdot v_0$ sind, wenn u_0 und v_0 die spezifischen Ionenbeweglichkeiten in unendlich verdünnter Lösung bedeuten.

Die Ausdehnung der Untersuchung auf mehrwertige Elektrolyte hat interessante Schlüsse auf das Vorhandensein komplexer Ionen geliefert, worauf aber hier nicht mehr eingegangen werden soll.

(Beifall.)

Erster Vorsitzender: Wünscht jemand das Wort zur Diskussion? (Es meldet sich niemand.) Dann kommen wir jetzt zu Punkt 5. Wegen Abwesenheit des Herrn Professors Dr. Lorenz ist eine Abänderung notwendig geworden. — Professor Lorenz konnte, allerdings wegen einer erfreulichen Ursache, wegen seiner Verlobung, nicht kommen. — An seiner Stelle übernimmt Herr Dr. Bredig das Wort, und bitte ich jetzt um seinen Vortrag.

Herr Privatdozent Dr. Bredig-Leipzig:

1) Vergl. Masson, loc. cit.

DAS WASSERSTOFFSUPEROXYD ALS SÄURE.

(Nach Versuchen von Herrn Calvert.)

Es ist schon wiederholt die Meinung ausgesprochen worden, dass das Wasserstoffsuperoxyd eine Säure sei[1]), deren Salze in den Superoxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle vorliegen. Dementsprechend fand ich auch in Gemeinschaft mit Müller von Berneck für die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxydes in alkalischer Lösung einen ganz anderen Verlauf als in saurer oder

1) Schöne, Hanriot, Spring, v. Baeyer u. a.



neutraler[1]). Herr Calvert hat es nun unter meiner Leitung unternommen, den Zustand des Wasserstoffsuperoxydes in alkalischer Lösung mit Hilfe der Methoden der physikalischen Chemie zu untersuchen und hat denn auch den bisher noch fehlenden exakten Beweis dafür gefunden, dass das Wasserstoffsuperoxyd zweifellos als Säure fungiert.

1. Zunächst konnte er im Anschluss an einen älteren Versuch von Schönbein[1]) beweisen, dass der Verteilungskoëffizient des Wasserstoffsuperoxydes gegen Aether oder Amylalkohol in wässeriger Lösung enorm sinkt, sobald man Alkali hinzusetzt. Durch das Alkali wird also das H_2O_2 auch in wässeriger Lösung chemisch gebunden.

2. Neutralisiert man verdünnte Natronlauge mit Essigsäure bei konstantem Volumen, so sinkt bekanntlich der Gefrierpunkt nicht, da Salzbildung eintritt. Ebenso fand Herr Calvert, dass der Gefrierpunkt einer $^1/_4$ normalen Natronlauge durch Zusatz von $^1/_6$ H_2O_2 nicht erniedrigt wird, obwohl dasselbe allein den Gefrierpunkt von reinem Wasser um $0{,}33^0$ erniedrigt. Das Wasserstoffsuperoxyd muss also von der Natronlauge chemisch gebunden werden.

3. Dass dabei die Hydroxyl-Ionen des Alkalis gerade so wie bei der Neutralisation mit anderen sehr schwachen Säuren zum grossen Teil verschwinden, wurde von Herrn Calvert dadurch bewiesen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Aethylacetat durch das Alkali verseift wird, bei gleichzeitigem Zusatz von H_2O_2 ganz erheblich zurückging. So verseifte $^1/_{80}$ norm. $NaOH$ bei 25^0 die Hälfte der zugesetzten, stets gleichen Menge Aethylacetat in 18 Minuten, bei Zusatz von $^1/_{20}$ H_2O_2 aber erst in 150 Minuten.

4. Da also zweifellos OH'-Ionen verschwunden sind, müssen dafür aus dem Wasserstoffsuperoxyd neue Anionen gebildet worden sein, indem das Alkali mit demselben ein Salz bildet. Um nun direkt die Salzbildung zu erkennen, haben wir die Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit der Alkalien bei successivem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gemessen. Neutralisiert man Natronlauge mit einer Säure, so sinkt die molekulare Leitfähigkeit des Alkalis bekanntlich auf etwa den halben bis dritten Teil ihres ursprünglichen Wertes. Das Gleiche haben wir nun bei der Neutralisation der Alkalien durch Wasserstoffsuperoxyd konstatiert:

Molekulare Leitfähigkeit bei 25^0 in Quecksilber-Einheiten:

	$LiOH$	$NaOH$	KOH	$RbOH$	$CsOH$
$^1/_{32}$ Alkali allein	195,5	213,1	230,6	234,9	239,4,
$^1/_{32}$ Alkali + $^1/_{16}$ H_2O_2	80,4	91,0	111,6	115,2	116,5,
$^1/_{32}$ Alkali + $^1/_{32}$ HCl	97,1	107,2	127,8	129,0	128,6.

Zum Vergleiche wurden die Werte bei der Salzbildung der Alkalien mit Salzsäure beigefügt. Die Messung der Leitfähigkeit alkalischen Wasserstoffsuperoxydes bot besondere Schwierigkeiten. Bekanntlich besitzen gerade in alkalischer Lösung die meisten Metalle intensive, katalytisch zersetzende Wirkung auf H_2O_2. Es war also unmöglich, die Leitfähigkeitsmessungen mit Platinelektroden anzustellen. Durch einen einfachen Kunstgriff aber, nämlich durch Anwendung von Elektroden aus Weissblech (verzinntem Eisen), gelangten wir zum Ziele. Solche Elektroden wirken nämlich nur sehr wenig auf alkalisches Wasserstoffsuperoxyd ein und rosten auch nicht in demselben. Man kann so die Leitfähigkeit obiger Lösungen leicht auf $0{,}5\,^0/_0$ genau messen.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist eine sehr schwache Säure, etwa wie die unterchlorige Säure, so dass seine Salze merkliche Hydrolyse zeigen. Um nun dennoch die Leitfähigkeit dieser Salze im nichthydrolysierten Zustande zu messen, benutzte Herr Calvert ein von mir schon früher angegebenes Verfahren[1]). Ist nämlich das Salz einer starken Base und einer schwachen Säure hydrolytisch gespalten, so kann man häufig die Hydrolyse nach dem Massengesetze dadurch zurückdrängen, dass man einen grossen Ueberschuss der Säure hinzusetzt. Man erhält dann die Leitfähigkeit des reinen ungespaltenen Salzes, da der Ueberschuss der schwachen Säure in dem Gemische in Gegenwart ihres Salzes Nichtleiter wird.

Herr Calvert hat so folgende äquivalente Leitfähigkeiten μ_{32} der H_2O_2-Salze ohne Hydrolyse erhalten:

H_2O_2-Salz des	$LiOH$	$NaOH$	KOH	$RbOH$	$CsOH$
μ_{32}	70	80	101	105	106
a'	44	45	44	46	46

1) Vergl. Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 294 (1899).

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 214 (1894).

80*



Hieraus berechnet sich nach Kohlrausch und Ostwald[1]) durch Abzug der Ionenbeweglichkeit der Kationen die des Anions des Wasserstoffsuperoxydes in guter Uebereinstimmung im Mittel zu $a' = 45$.

5. Schliesslich haben wir noch den direkten elektrochemischen Nachweis dafür zu erbringen versucht, dass das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ein Anion bildet und als solches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert. Zu diesem Versuche benutzten wir eine Versuchsanordnung, welche einem Vorlesungsversuche von Noyes und Blanchard[2]) nachgebildet ist. In dem U-Rohr (Fig. 210) besteht die unterste Mittelschicht *a* aus einer zweiprozentigen Agargallerte, welche durch Kaliumnitrat und alkalische Bleioxydlösung leitend gemacht ist. Die darüberliegenden 1 cm hohen Schichten $b_1 b_2$ von Agargallerte enthalten nur Kaliumnitrat. Darüber wurde in beide Schenkel $c_1 c_2$ eine alkalische H_2O_2-Lösung gegossen und ein Strom von 0,1 bis 0,3 Amp. mittels der Weissblechelektroden *dd* in der Richtung der Pfeile durch das von aussen mit Eiswasser gekühlte Rohr geschickt. Falls jetzt Wasserstoffsuperoxyd als Anion zur Anode wandert, so musste es während der Elektrolyse die indifferente Schicht b_1 entgegen der Pfeilrichtung von oben nach unten hin durchwandern und schliesslich beim Zusammentreffen mit der alkalischen Bleilösung in der Grenzschicht zwischen b_1 und *a* eine braune Fällung von Bleisuperoxyd geben. Die alkalische Bleilösung dient hier nämlich nur als Reagens für das Einwandern von Wasserstoffsuperoxyd aus c_1 nach *a* entgegen der Stromrichtung. In der That erhielten wir stets bei diesem elektrolytischen Versuche an der Stelle *f* einen braunen Ring von Bleisuperoxyd. Damit ist also auch der elektrochemische Beweis geliefert, dass das Wasserstoffsuperoxyd in der alkalischen Lösung im Anion enthalten ist.

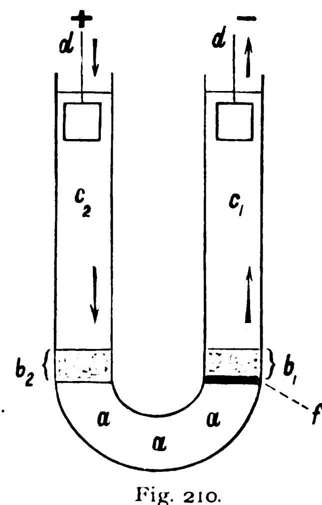


Fig. 210.

1) Ibid. **13,** 191 (1894).
2) Ibid. **36,** 1 (1901).

Das Wasserstoffsuperoxyd hat sich also in jeder Weise auch physikalisch-chemisch als eine schwache, aber ausgeprägte Säure erwiesen. Seine Salze sind schwach, aber merklich hydrolysiert, etwa wie die der unterchlorigen Säure, mit welcher es grosse Aehnlichkeit besitzt, namentlich insofern, als es durch dieselben Katalysatoren, z. B. durch Platin, Ruthenium, Kupfersuperoxyd, Kobaltioxyd, Mangansuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung, zersetzt wird.

(Beifall.)

Erster Vorsitzender: Wird zu diesem Vortrag das Wort gewünscht? — Ich möchte dann doch fragen, ist Wasserstoffsuperoxyd in dieser Lösung als einwertige Säure aufzufassen?

Dr. Bredig antwortet, dass Versuche gemacht worden seien, um zu finden, ob das Wasserstoffsuperoxyd in Lösung eine einwertige oder zweiwertige Säure sei, man könne aber noch keine bestimmte Auskunft geben.

Erster Vorsitzender fragt an, wieviel Wasserstoffatome des Wasserstoffsuperoxyds in den Salzen, die man kennt, durch Metall ersetzt werden können.

Dr. Bredig antwortet, dass verschiedene Verbindungen existieren, wobei $1/2$ Molekül bis 1,5 Moleküle Wasserstoffsuperoxyd an ein Aequivalent Alkali gebunden sind. Auch in Lösung wurde festgestellt, dass mehr als ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd auf ein Aequivalent Alkali gebunden werden könne. Die Versuche über Wertigkeit und Molekulargewicht des Anions sind aber noch nicht abgeschlossen. Es liegen hier Ionen des Sauerstoffs vor.

(Fortsetzung folgt.)

BERICHTIGUNG.

Von *Cl. Immerwahr.*

In meiner Arbeit über Löslichkeitsbestimmungen (diese Zeitschrift **7**, 481 [1901], Nr. 35) ist in Tabelle II, 3 der Kupfersalzmessungen „Messungen an Cuprosalzen" durch ein Versehen in der Kolumne „Elektrolyt" bei den Angaben über die Kupferchlorürmessungen eine andere Konzentration des überschüssigen Fällungsmittels angegeben worden, als die thatsächlich angewendete. Die Konzentration der Salzsäure, in der der Niederschlag suspendiert war, war nicht 0,05 *n*, sondern 0,1 *n*. Hieraus erklärt sich die Differenz zwischen dem von mir und Herrn Luther beobachteten Potential [1]). Eine einfache Berechnung zeigt, dass nach Aufklärung dieses meines Versehens beide Messungen in bester Uebereinstimmung stehen.

Breslau, Chem. Institut, phys. chem. Abteilung.

1) Vergl. Zeitschr. f. phys. Chemie **36**, 385 (1901).

(Eingegangen: 11. Mai.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Boehringer & Söhne, **Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff.** (D. R.-P. Nr. 117129 vom 20. 4. 99.) — Die Verwendung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff zu Oxydationen war bisher beschränkt, da meist kein glatter Verlauf der Oxydation erreicht wurde. Die Sauerstoffdarstellung auf diesem Wege ist aber sehr einfach und so billig, dass es von der grössten technischen Bedeutung wäre, allgemein verwendbare Verfahren für elektrolytische Oxydationen zu besitzen. Boehringer & Söhne erreichen diesen Zweck durch Zusatz von Mangansalzen zur Anodenflüssigkeit, die den bei der Elektrolyse frei werdenden Sauerstoff unter Bildung von Mangansauerstoffsäuren aufnehmen und ihn leicht an andere oxydable Körper abgeben, so dass geringe Mengen (bei Gegenwart einer stark dissociierenden Sauerstoffsäure) genügen, um unbegrenzte Mengen elektrolytisch gewonnenen Sauerstoffs chemisch wirksam zu machen. Man erzielt dabei den Vorteil, dass der elektrolytische und chemische Oxydationsprozess gleichzeitig und nebeneinander im Anodenraume verlaufen. In ähnlicher Richtung liegen bereits andere Verfahren vor, so von Hermit (D. R.-P. Nr. 35549), der, hauptsächlich für Bleichzwecke, elektrolytisch aus Chlormagnesiumlauge Chlorsauerstoffsäuren darstellt, die ihren Sauerstoff an den zu oxydierenden Körper abgeben, während Chlormagnesium regeneriert wird, ferner von Otto (Französ. Pat. Nr. 279194) und von Darmstädter (D. R.-P. Nr. 109012 [diese Zeitschr. **7**, 18]), welche elektrolytisch dargestellte Chromsäure auf den zu oxydierenden Körper wirken lassen, worauf die Chromverbindung wieder von neuem elektrolytisch oxydiert wird.

Beispiele:

1. Diaphragma. Anodenraum: zehnprozentige Schwefelsäure, 0,02 g Mangansalz pro Liter; Kathodenraum: zehnprozentige Schwefelsäure.

In den Anodenraum wird in fein verteilter Form schweflige Säure eingeleitet, welche bei richtiger Stromdichte (175 Amp./qm) vollkommener Oxydation unterliegt. Man kann so Säure bis 63,5 B. erhalten.

Das im Engl. Pat. Nr. 3183 vom 13. Februar 1895 beschriebene Verfahren, schweflige Säure unter Zusatz von Sauerstoff-Ueberträgern zu oxydieren, ist technisch nicht durchführbar.

2. Auch Mangansalze selbst können auf diesem Wege oxydiert werden.

Diaphragma. Anodenraum: Manganchlorür mit Zusatz von 10% Schwefelsäure (zur Bildung von Mangansulfat).

Kathodenraum: verdünnte Schwefelsäure.

Anode: mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte.

Kathode: Blei oder Kohle.

Stromdichte wie bei 1.

An der Anode entwickelt sich lebhaft Chlor unter gleichzeitiger Abscheidung von sehr reinem Braunstein.

3. Oxydation von *p*-Nitrotoluol zu *p*-Nitrobenzoësäure.

Elbs hat in gemischt schwefelsaurer und essigsaurer Lösung mit Platinanode die Oxydation bis zum Nitrobenzylalkohol durchführen können (diese Zeitschr. **2**, 522).

Diaphragma. Anodenraum:

7,5	Gewichtsteile	*p*-Nitrotoluol,
40	„	Eisessig,
20	„	konzentr. Schwefelsäure,
20	„	Wasser,
0,1	„	Mangansulfat pro Liter.

Kathodenraum: 60 prozentige Schwefelsäure.
Anode: Akkumulatorenplatte.
Kathode: Bleiplatte.
Stromdichte: wie bei 1.

Die Temperatur wird konstant auf 80⁰ erhalten. Nach beendeter Oxydation wird das unveränderte *p*-Nitrotoluol und die Essigsäure mit Wasserdampf abgetrieben, worauf die *p*-Nitrobenzoësäure auskrystallisiert.

4. Oxydation von Anilin zu Chinon.

Liebmann (diese Zeitschr. **2**, 497) war es nicht gelungen, Anilin oder Hydrochinon elektrolytisch zu Chinon zu oxydieren; im ersten Falle entstand Anilinschwarz, im zweiten Chinhydron.

Diaphragma. Anodenraum:
100 Gewichtsteile Wasser,
25 „ Mangansulfat,
10 Raumteile konzentr. Schwefelsäure.
Kathodenraum: 20 prozentige Schwefelsäure.
Anode und Kathode: Blei.
Stromdichte: wie bei 1.

Die Temperatur im Anodenraum soll 0⁰ nicht überschreiten. Unter kräftigem Rühren wird elektrolysiert, bis etwa die Hälfte des Mangansulfates nach Beispiel 2 oxydiert ist. Dann giesst man eine gut gekühlte Lösung von
20 Gewichtsteilen Anilin,
300 „ Wasser,
160 „ konzentr. Schwefelsäure
hinzu. Zuerst entsteht Anilinschwarz, das sich weiterhin zu Chinon oxydiert.

5. Oxydation von Hydrochinon zu Chinon.

Man verfährt nach 4., nur werden statt Anilinsulfat
30 Gewichtsteile . . Hydrochinon,
300 „ . . Wasser und
160 „ . . Schwefelsäure
zugesetzt. Man elektrolysiert, bis die grünen, intermediär auftretenden Chinhydronkrystalle verschwunden sind.

Neuerdings sind die Vorgänge bei Oxydationen im Anodenraum von Dony-Hénault (diese Zeitschr. **6**, 533) und Elbs und Brunner (ebenda 604) an fetten Alkoholen genau studiert worden; beide haben glatte Oxydation und einheitliche Produkte erzielt. Zu den Darlegungen Dony-Hénaults über die Analogie zwischen chemischer und elektrolytischer Oxydation liefern die Angaben des Boehringerschen Patentes einen interessanten Beitrag. Ob und wie weit das hier verwandte Anodenmaterial (Blei, bezw. Bleisuperoxyd) eine Rolle spielt, ob also die Sauerstoffübertragung durch Mangansalze bei Verwendung andersartiger Anoden ebenso glatt verläuft, bleibt vorläufig unentschieden (siehe auch Le Blanc, diese Zeitschr. **7**, 291, und Regelsberger, ebenda **6**, 308). — Die Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe hat noch keine hervorragende Bedeutung, da ein technisches Bedürfnis nach billigen Carbonsäuren nicht vorliegt, ausgenommen nach orthoständigen. Leider fehlt eine Angabe darüber, wie sich *o*-Nitrotoluol verhält. —y.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Verfahren zur Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton. D. R.-P. Nr. 113719 (1899) von E. Merck. In saurer wie in alkalischer Lösung wird Aceton an einer Bleikathode zu Isopropylalkohol und Pinakon reduziert:

$$1.\quad CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3.$$

$$2.\quad 2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H = \begin{array}{l} CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3 \cdot C(OH) \cdot CH_3. \end{array}$$

Als Anoden eignen sich alle unlöslichen Metalle; ein Diaphragma ist erforderlich. Saure Lösungen geben weit bessere Ausbeuten, namentlich an Pinakon, als alkalische.

Beispiel.

Kathodenlauge: 9,0 K. Aceton,
5,7 „ Schwefelsäure, 66⁰ B.,
16,5 „ Wasser.
Anodenlauge: 1,0 „ Schwefelsäure, 66⁰ B.,
10,0 „ Wasser.
Stromdichte: 4 Amp./qdm Kathodenfläche.

Die Abscheidung des Isopropylalkohols und des Pinakons aus der Kathodenlauge, die man vorher durch Alkali oder Erdalkali abstumpfen kann, geschieht mittels kohlensauren Kalis. Die mechanisch von der wässerigen Lauge getrennte Lösung von Pinakon und Isopropylalkohol wird der fraktionierten Destillation unterworfen, bei welcher das Pinakon zuletzt übergeht. Man erhält so bei der Elektrolyse schwefelsaurer Lösungen aus 100 Teilen Aceton ungefähr 40 Teile Isopropylalkohol und 20 Teile Pinakon.

Durch dieses in beliebigem Maassstabe ausführbare elektrochemische Verfahren werden Isopropylalkohol und Pinakon einfach und billig erhältliche Stoffe. E.

Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege. D. R.-P. Nr. 116336 (1899) von Dr. W. Löb. Es handelt sich um Farbstoffe, welche den Indulinen und Nigrosinen ähnlich, aber nicht mit ihnen identisch sind. Sie bilden sich, wenn aromatische Nitrokörper, gelöst in einer Mischung von einem aromatischen Amin und seinem salzsauren Salz, bei Zimmerwärme der elektrolytischen Reduktion unterworfen werden. Die Art der Elektroden, sowie die Stromdichte kann innerhalb eines weiten Spielraumes geändert werden. E.

Verfahren zur Darstellung von mit Fluor substituierten Eiweisskörpern. D. R.-Patent Nr. 116881 (1898). Pharmaceutisches In-

stitut L. W. Gans, Frankfurt a. M. Eiweisskörper werden auf die Weise fluoriert, dass man sie, in einer verdünnten wässerigen Lösung von Fluorwasserstoff oder fluorwasserstoffsauren Salzen aufgeschlämmt oder gelöst, der Einwirkung des an einer Platinanode auftretenden freien Fluors aussetzt. Die Fluoreiweisskörper sollen medizinische Anwendung finden. E.

Verfahren zur Darstellung von ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. D. R.-P. Nr. 115517 (1900) von E. Merck. Nach den Angaben des D. R.-P. Nr. 96362 entsteht durch elektrochemische Reduktion von Tropinon Tropin:

$$CH \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CO \\ CH_2 - N(CH_3) \end{cases} CH + 2H$$

$$= CH \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH(OH) \\ CH_2 - N(CH_3) \end{cases} CH.$$

Es wurde nun gefunden, dass, entgegen diesen Angaben, neben Tropin auch ψ-Tropin entsteht, und zwar beim Arbeiten in schwach saurer Lösung bis zu 50% des angewandten Tropinons. Die Trennung des ψ-Tropins vom Tropin geschieht durch Eindampfen der schwach sauren Kathodenflüssigkeit, Uebersättigen mit Alkali, Ausäthern und Verdampfen des Aetherauszugs auf ein kleines Volum; beim Stehen scheidet sich das in Aether ziemlich schwer lösliche ψ-Tropin schön krystallisiert in fast reinem Zustande aus, während das Tropin in der Mutterlauge bleibt.

Beispiel. 25 g Tropinon werden mit 11 g konzentrierter Schwefelsäure in Wasser auf 180 ccm gelöst und in den durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenraum eines Elektrolysierapparates gebracht, in dessen Anodenraum sich zehnprozentige verdünnte Schwefelsäure befindet. Als Elektroden dienen Bleibleche; die Stromdichte beträgt 1,2 Amp./qdm. Wasserstoffentwicklung tritt an der Kathode erst auf nach Zufuhr der zur Reduktion des Tropinons theoretisch erforderlichen Strommenge. E.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. D. R.-P. Nr. 116467 (1900) von Dr. W. Löb. Für die elektrochemische Gewinnung von Benzidin sind bisher zwei Wege bekannt gegeben; auf dem einen wird Nitrobenzol zu Hydrazobenzol an der Kathode reduziert und dann in üblicher Weise durch Säuren in Benzidin umgelagert (D. R.-P. Nr. 100234); auf dem andern erfolgt die Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung und wird dann in alkoholisch-saurer Lösung weitergeführt, wobei das entstehende Hydrazobenzol sich sogleich in Bezidinsalz umlagert (D. R.-P. Nr. 116871). Nach dem vorliegenden Verfahren wird Nitrobenzol erst zu Azoxybenzol reduziert, und zwar in verdünnter wässeriger Natronlauge durch ein Rührwerk suspendiert; hierauf wird die Kathodenflüssigkeit angesäuert und das darin suspendierte Azoxybenzol bei weiterer Stromzufuhr gleichzeitig zu Hydrazobenzol reduziert und zu Benzidin umgelagert.

Beispiel. 10 Teile Nitrobenzol werden in 40 bis 60 Teilen einer zwei- bis vierprozentigen wässerigen Natronlauge oder einer entsprechend konzentrierten Alkalisalzlösung suspendiert und unter der Thätigkeit eines Rührers, welchen die Kathode selbst bilden kann, unter Benutzung von Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden bei Stromdichten bis etwa 10 Amp. auf 100 qcm bei einer Temperatur von 80 bis 100° bis zur Azoxystufe reduziert. Sodann lässt man 20 Teile Schwefelsäure in 50 Teilen Wasser zufliessen und reduziert bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles Azoxybenzol in Benzidinsulfat verwandelt ist. E.

NEUE BÜCHER.

Lehrbuch der mathematischen Chemie. Von J. J. van Laar. Mit Einleitung von Bakhuis-Roozeboom. Leipzig, J. A. Barth. 1901. XIX und 224 Seiten. Mit 28 Figuren. Preis 7 Mk., gebunden 8 Mk.

Ebenso wie sich als ein Teil der Physik die theoretische oder mathematische Physik selbständig gemacht hat, so beabsichtigt der Verfasser in dem vorliegenden Werke eine gesonderte Darstellung des mathematischen Teiles der Chemie. Das erste Buch giebt eine „thermodynamische Einleitung", das zweite Buch die „Anwendungen der Theorie auf konkrete Fälle". Für den Wert eines Lehrbuches ist wesentlich mitbestimmend die Lehrmethode, oder in diesem Falle die thermodynamische Funktion, welche dem Lehrgange zu Grunde gelegt wird. Von diesen Funktionen, deren mathematische Definitionen im ersten Kapitel gegeben werden, wählt der Verfasser das Plancksche „Potential" als eine Grösse, welche die eleganteste mathematische Behandlung ermöglicht. Wenn dies auch ein Gesichtspunkt ist, dessen Berechtigung nicht in Abrede gestellt werden soll, so ist doch anderseits zu erwägen, ob nicht bei einem Buche mit naturwissenschaftlicher Tendenz das Bedürfnis des Lernenden nach der physikalischen Deutbarkeit der Rechengrössen vorwiegend berücksichtigt werden muss, und von diesem Standpunkte aus scheint dem Referenten gerade die hier

getroffene Wahl die unglücklichste, da die anderen Funktionen, wie die freie Energie, das thermodynamische Potential, die innere Energie, ja selbst die Entropie erheblich anschaulicher physikalisch interpretierbar sind, als das sogen. „Potential". Hat man sich jedoch mit dieser Wahl abgefunden, so verdient die Durchführung der Behandlung und insbesondere die geschickte Wahl der Anwendungen alle Anerkennung. Die Entwicklung der thermodynamischen Funktionen leidet nach der Ueberzeugung des Referenten allerdings unter einer extremen Kürze, deren Verständnis die wesentliche Beherrschung der mathematisch-physikalischen Methoden seitens des Lesers voraussetzt. Es bleibt zu vermissen die dauernde physikalische Diskussion der mathematischen Operationen, wie sie allein dem Lernenden den inneren Zusammenhang vermitteln kann. In dieser Hinsicht wäre also noch manches hinzuzufügen, was unserem Leserkreise das Buch geniessbarer machen könnte. Die behandelten chemischen Probleme sind ausschliesslich solche der Gleichgewichtslehre, unter die auch die Phasenlehre fällt; absichtlich ausgelassen sind die experimentell noch zu wenig abgeschlossenen Gebiete der Reaktionskinetik und der gesamten Elektrochemie. Die erwähnten Bemängelungen der Darstellungsart hindern aber keineswegs, dieses Buch als eine wertvolle Bereicherung der physikalisch-chemischen Litteratur zu begrüssen, schon deshalb, weil es manches Neue bringt und Altes in neuer Zusammenstellung behandelt, wobei man oft originellen Auffassungen begegnet. R. A.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher hervorragender elektrotechnischer Firmen unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Dittenberger, Eales, Kahle, Maser, Orlich und Stade herausgegeben von Karl Strecker. 14. Jahrgang. Das Jahr 1900. Erstes Heft. Verlag von J. Springer, Berlin. 286 Seiten.

Die Fortschritte der Elektrotechnik, deren frühere Jahrgänge unseren Lesern bekannt sein dürften, wenn nicht persönlich, so doch durch die Besprechungen in dieser Zeitschrift, sind mit diesem Jahrgange in den Besitz des Elektrotechnischen Vereins übergegangen. Da der Verkaufsertrag die Kosten nicht deckt, hat der Verein beschlossen, einen Teil des Fehlbetrages zu übernehmen; der andere Teil wird von einer grösseren Anzahl elektrotechnischer Firmen gemeinsam gedeckt, wodurch am besten bewiesen ist, welchen Anklang diese prompt erscheinenden und zuverlässigen Berichte finden. Eine weitere Empfehlung dürfte, auch im Hinblick auf die Besprechungen früherer Jahrgänge, kaum nötig sein. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Der Verein Deutscher Chemiker hält vom 29. Mai bis 1. Juni d. J. seine Hauptversammlung in Dresden ab und hat die Mitglieder unserer Gesellschaft freundlichst dazu eingeladen. Die Tagesordnung kann von der Geschäftsstelle des Vereins in Halle-Trotha bezogen werden.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 30. Mai einschliesslich) zu erheben.

Nr. 747. Kenrick, J. A., B. A., Dr. phil., Lecturer on chemistry, Toronto (Canada), Universität; durch W. Lash Miller.

„ 748. Rosebrugh, T. R., M. A., Professor der Elektrotechnik, Toronto (Canada), Universität; durch W. Lash Miller.

Adressenänderungen.

Nr. 451. Traube, jetzt: Berlin W., Potsdamer Str. 50.

„ 737. Wipplinger, jetzt: Dr. phil., Stuttgart, Alleenstrasse 17, III.

Berichtigung.

Heft 45, S. 604, Spalte 2, Zeile 21 v. u. lies Müller von Berneck, R., statt L.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 47. 23. Mai 1901. VII. Jahrgang.

VIII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

vom 17. bis 20. April 1901 in Freiburg i. B.

Erster Tag. 18. April, Vormittags.

(Fortsetzung.)

Herr Dr. K. Koelichen-Clausthal:

PERIODISCHE ERSCHEINUNGEN BEI DER ELEKTROLYSE.

Die periodischen Erscheinungen, über die ich Ihnen berichten will, sind vor etwa vier Jahren von Prof. F. W. Küster bei der Elektrolyse von Antimon aus einer Schwefelnatriumlösung zuerst beobachtet worden und bei Gelegenheit des Vortrages des Herrn Prof. Ostwald über periodische Erscheinungen bei dem Chrom auf der Münchener Naturforscherversammlung im Jahre 1899 erwähnt worden.

Mitte Januar dieses Jahres unternahm ich es mit Prof. Küster, auf dessen Anregung, die Erscheinungen näher zu studieren, und erlaube mir, Ihnen die bisherigen Resultate dieser Untersuchung mitzuteilen.

Gleich bei Beginn unserer Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die beobachteten Stromschwankungen lediglich durch das Schwefelalkali verursacht wurden. Gesättigte Lösung von käuflichem Schwefelnatrium gab sofort nach dem Schliessen des Stromes diese Erscheinung wieder. Die Messinstrumente — das Ampèrmeter und das Voltmeter — gerieten sofort in eine auffällige Unruhe, die dann in regelmässig periodisch wiederkehrende Stromschwankungen überging.

Dasselbe zeigte eine Lösung von gelbem Schwefelammonium, woraus zu schliessen ist, dass diese Erscheinung ganz allgemein, unter gewissen Bedingungen, bei den Schwefelalkalien und wahrscheinlich auch Erdalkalien auftritt.

Es war nun zunächst der Sitz der Erscheinung festzustellen, und zu diesem Zwecke haben wir die Potentialdifferenzen sowohl an der Kathode, wie auch an der Anode während der Schwingungen einzeln gemessen, und zwar jedesmal sowohl beim Maximum wie beim Minimum der veränderlichen Spannung der Elektrolysierzelle. Die Messungen wurden nach der üblichen Kompensationsmethode mit Brückenwalze und Lippmann-Elektrometer ausgeführt. Der Messstromkreis wurde jedesmal erst im Momente des Maximums, resp. Minimums durch den Taster geschlossen.

Wir erhielten folgende Werte:

Anode I.	Volt	Kathode	Volt
Beim Maximum	— 1,56,	Beim Maximum	+ 1,11,
„ Minimum	— 0,41.	„ Minimum	+ 1,16.

Anode II.	Volt	Kathode	Volt
Beim Maximum	— 1,57,	Beim Maximum	+ 1,46,
„ Minimum	— 0,10.	„ Minimum	+ 1,58.

Das sind selbstverständlich nur Näherungswerte, die jedoch die Erscheinung sicher charakterisieren. Wie wir sehen, zeigt die Anode während der Schwingungen einen erheblichen Unterschied der Potentialdifferenz, dagegen bleibt die Kathode ziemlich konstant. Der Sitz des Phänomens liegt somit lediglich an der Anode. Um zu entscheiden, ob die Erscheinung auf veränderlicher Polarisation oder auf veränderlichem Widerstand der Anode beruht, wurden wieder ähnliche Messungen vorgenommen. Der Mangel an Instrumenten zur Messung des Widerstandes während des Stromdurchgangs nach der Nernst und Haagnschen Methode zwang uns, einen mittelbaren Weg einzuschlagen. Wir bestimmten wieder nach der Kompensationsmethode die Einzelspannungen an den Elektroden, indem wir im Momente des Maximums, resp. Minimums den Primärstrom plötzlich öffneten und gleichzeitig den Messkreis schlossen. Diese Messungen ergaben, dass die Polarisation der Anode (und natürlich auch der Kathode) vollkommen unabhängig war von der Spannung des Primärstroms, wie folgende Zahlen zeigen:

I.

Anode	Volt	Kathode	Volt
Beim Maximum	+ 0,64,	Beim Maximum	— 0,84,
„ Minimum	+ 0,66.	„ Minimum	— 0,83.

II.

Anode	Volt
Beim Maximum	+ 0,53,
„ Minimum	+ 0,53.

Die Schwingungen beruhen also nur auf einer periodischen Veränderung des Widerstandes der Anode, indem beim Oeffnen des Primärkreises der dem betreffenden Widerstand entsprechende Spannungsabfall sofort verschwindet.

Diese Veränderung des Widerstandes der Anode beruht auf der Abscheidung des Schwefels aus dem Schwefelalkali und einer Auflösung desselben durch die elektrolytisch nachdiffundierenden S''-Ionen, wobei sich die zweiwertigen Anionen der Polysulfide bilden, die wir mit S_n'' bezeichnen wollen. Der Widerstand des abgeschiedenen Schwefels beträgt einige Ohm. Die Erscheinung der periodischen Abscheidung und Wiederauflösung des Schwefels ist in gewissen Fällen mit dem blossen Auge zu beobachten, besonders, wenn man als Anode eine blanke Platinelektrode benutzt. Die Anode bedeckt sich sofort nach Stromschluss mit einer gelblichen Schicht von Schwefel, und im Augenblick der Schwingungen sieht man deutlich, gleichsam einen zarten Nebel über gewisse Stellen der Anode hinüberhuschen.

Im Laufe der Untersuchungen haben wir nach und nach immer mehr Bestätigungen dafür gefunden, dass diese periodischen Stromschwankungen auf der erwähnten Abscheidung und Auflösung des Schwefels an der Anode beruhen.

Ehe ich aber dazu übergehe, möchte ich noch die Registriervorrichtung beschreiben.

Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Professor Ostwald, der uns einen von seinen Registrierapparaten zugeschickt hat, wofür wir ihm noch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen möchten, ist uns die Möglichkeit geboten worden, die Schwingungs-Kurven aufzunehmen. Freilich mussten wir für unsere Zwecke einige Abänderungen an dem Apparat [1] vornehmen, denn unsere Schwingungen besitzen eine viel kürzere Periode, als die von Professor Ostwald bei dem Chrom beobachteten. Wir schalteten also an Stelle des Uhrwerks, bei dem die Minutenaxe mit der Führungswalze verbunden wurde, ein anderes ein, bei dem durch passende Zahnradübertragung die Walzenaxe eine viel grössere Geschwindigkeit erlangte, und zwar entsprechend zehn Umdrehungen in der Stunde. Da der Umfang der Walze 12,6 cm beträgt, so entspricht 1 cm der Kurve 28,6 Sekunden.

Zunächst versuchten wir nach Ostwalds Vorgange, durch Druckübertragung die Schreibfeder in Bewegung zu setzen, indem wir hinter die Elektrolysierzelle ein Knallgasvoltameter einschalteten, das einerseits durch eine lange Kapillare abgeschlossen wurde, anderseits durch einen Gummischlauch mit der Druckkapsel verbunden wurde; es zeigte sich aber, dass diese Vorrichtung die plötzlich auftretenden und schnell wieder verschwindenden Schwingungen nicht deutlich wiedergab. Wir sahen uns also nach einer anderen um und wandten schliesslich, nach einem Vorschlag des Herrn Dr. H. v. Steinwehr, einen Hitzdraht an, der die Schwingungen auf die Feder überträgt. Sie sehen den Apparat in der Form vor sich, wie wir ihn schliesslich angeordnet haben. An ein Brettchen sind parallel zwei etwa 21 cm lange Hitzdrähte aus Eisen zwischen Klemmschrauben befestigt. Sie sind durch weite Glasröhren gegen äussere Luftströmungen geschützt und durch ziemlich dicke Messingdrähte mit je einer Schreibfeder verbunden. Anderseits sind die Federn durch Gummistreifen in der entgegengesetzten Richtung gespannt, so dass sie eine beiderseitige Spannung erleiden. Diese Registriervorrichtung hat sich recht gut bewährt, obgleich auch hier noch infolge der verhältnismässig langsamen Wärmeausstrahlung des Hitzdrahtes bei sehr schnellen Schwingungen nicht alle Einzelheiten derselben vollständig zum Ausdruck kommen. Die Ausschläge der Feder sind dem Quadrat der Stromstärke proportional, und deshalb ist die Vorrichtung bei kleineren Stromstärken unempfindlich. In diesen Fällen wenden wir einen Hilfsstrom von etwas grösserer Spannung an, der, unabhängig vom Hauptstrom, den Hitzdraht in derselben Richtung durchfliesst und dadurch die Empfindlichkeit bedeutend steigert. Die

[1] Zeitschr. für phyikal. Chemie **35**, 38.

Schwankungen der Stromstärke sind klein im Verhältnis zu der gesamten, den Hitzdraht passierenden Stromstärke, es sind also die Ausschläge der Feder bei den Schwingungen ungefähr diesen Schwankungen proportional. Jedenfalls giebt die Kurve den Charakter der Schwingungen ziemlich getreu wieder.

Die elektrolysierte Lösung befindet sich in einem kurzen Reagenzrohr. Die Elektroden sind zwei cylindrisch gebogene platinierte Platinbleche von etwa 10 qcm einseitiger Oberfläche.

Die untersuchten Lösungen wurden synthetisch dargestellt, indem Lösungen von Natronlauge von bestimmter Konzentration mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit gleichen Volumen derselben Natronlauge zusammengemischt wurden. Für die Untersuchung der Polysulfide wurden in diesen Lösungen noch bestimmte Mengen von Schwefelblumen gelöst. Alle Lösungen wurden für jede Versuchsreihe frisch dargestellt.

Aus unseren bisherigen Versuchen, die allerdings noch nicht so weit gediehen sind, um ein vollständiges Bild der betreffenden Erscheinung zu bieten, lassen sich doch einige sicher festgestellte Ergebnisse entnehmen.

Die erhaltenen Schwingungskurven haben ein sehr mannigfaltiges Aussehen, meistenteils aber die Form spitzer oder oben abgerundeter Zacken. Alternierende Schwingungen sind öfters beobachtet worden. Ein charakteristisches Merkmal sämtlicher Kurven ist das plötzliche Aufsteigen der Stromstärke, wogegen der Rückgang ziemlich allmählich erfolgt (Fig. 211).

Für das Auftreten der Schwingungen ist eine mehr oder weniger hohe Stromdichte erforderlich, und zwar muss für jede Lösung die Stromdichte und Temperatur in ganz bestimmten Grenzen gehalten werden, damit die Schwingungen dauernd anhalten.

Die schönsten und sichersten Schwingungen erhält man mit Lösungen von Natriummonosulfid bei einer Stromdichte von etwa 10 bis 20 Amp. pro 1 qdm, und zwar desto sicherer, je konzentrierter die Lösung ist. Je mehr Polysulfid die Lösung enthält, desto unsicherer werden die Schwingungen. Die Stromdichte muss in dem Maasse verringert werden, als die Lösung Schwefel enthält. Es giebt also für die Schwingungen eine Grenze, indem sie bei einer hohen Schwefelkonzentration der Lösung nicht mehr auftreten, anderseits ist nach oben hin das Schwingungsgebiet auch abgegrenzt, da Lösungen von Hydrosulfid ebenfalls nicht

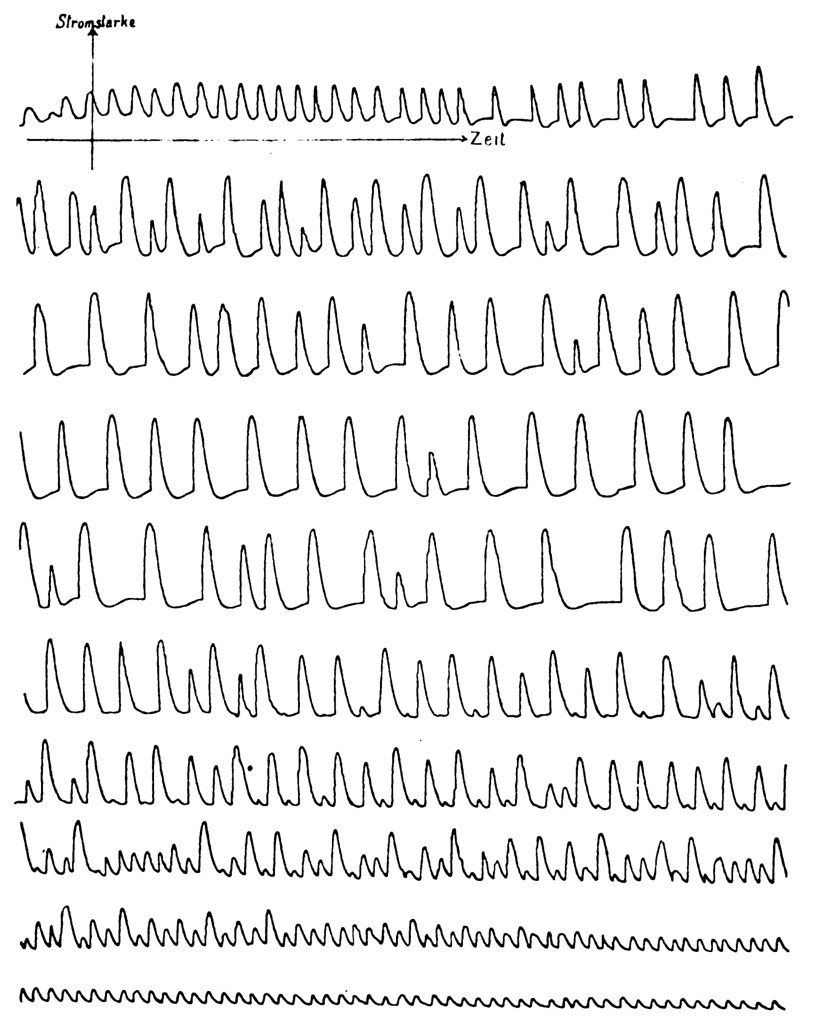


Fig. 211.

schwingen. Das Schwingungsgebiet wird in dem Maasse weiter, je grösser von vornherein die Konzentration von Monosulfid ist. Für eine Lösung von $^1/_2$ molekular-normalem Natriumsulfid wurde die untere Grenzkonzentration bei einer Zusammensetzung der Lösung konstatiert, die ungefähr der Formel $Na_2 S_2$ entspricht, dagegen gab eine zweifach molekular-normale Lösung noch andauernde Schwingungen bei einer Zusammensetzung $Na_2 S_3$. Diese Thatsachen lassen sich auch bei einer und derselben Lösung beobachten, indem dieselbe sich im Verlaufe der Schwingungen verändert und immer mehr an Polysulfid anreichert, so dass auch die dauernden Schwingungen allmählich ausklingen, indem die Perioden immer länger, die Amplituden immer kleiner werden. Hat die Schwingung aufgehört, so kann man sie noch durch eine kleine Verminderung der Stromdichte von neuem auf kurze Zeit beleben.

Was den Einfluss der Temperatur anbetrifft, so kann man ihn nur im Zusammenhang mit der Stromdichte studieren, denn zu jeder Temperatur gehört eine ganz bestimmte Stromdichte, bei der man die Erscheinung dauernd erhalten kann, indem die Stromdichte in dem Maasse vergrössert werden muss, je höher die Temperatur ist.

Wählt man für eine Lösung eine bestimmte Stromdichte, so treten die Schwingungen nur zwischen ganz bestimmten Temperaturgrenzen auf. Erniedrigt man die Temperatur, so hören die Schwingungen auf, und zwar klingt die letzte Schwingung mit der oberen Grenze der Spannung und der unteren Grenze der Stromstärke aus. Erhöht man jetzt wieder die Temperatur, so fangen die Schwingungen von neuem an, bis sie wieder bei einer höheren Temperatur aufhören, und zwar diesmal bei der unteren Spannungsgrenze und der oberen Grenze der Stromstärke.

Diese Thatsachen stehen in vollkommenem Einklang mit der schon erwähnten Beobachtung, dass die Schwingungen auf einer periodischen Abscheidung und Auflösung des Schwefels beruhen, denn mit der Temperaturerniedrigung wird, bei ziemlich konstant bleibender Stromstärke, also Abscheidungsgeschwindigkeit des Schwefels, die Auflösungsgeschwindigkeit kleiner, bis sie schliesslich so klein wird, dass der abgeschiedene Schwefel nicht wieder aufgelöst wird. Wird aber die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Temperaturerhöhung immer grösser, so übertrifft sie schliesslich die Abscheidungsgeschwindigkeit, und die letzte Schwingung hört mit der kleinsten Spannung und der höchsten Stromstärke auf. Da die Auflösung des Schwefels von der Konzentration des Monosulfids abhängig ist, so hören die Schwingungen in dem Maasse auf, je mehr sich Polysulfid gebildet hat, oder je reicher von vornherein die Lösung an Polysulfid ist. Einen gleichen Einfluss hat die Verdünnung der Schwefelnatriumlösung. Sehr merkwürdig ist der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden. Er äussert sich darin, dass die Schwingungen desto sicherer und regelmässiger auftreten, je rauher die Oberfläche der Elektroden ist. Bei unseren ersten Versuchen benutzten wir ein Elektrodenpaar aus altem und rauhem Platinblech, und gab dasselbe sehr schöne und mannigfaltige Schwingungskurven. Als wir dann zu den Versuchen andere Elektroden aus neuem, blankem Platinblech benutzen wollten, so zeigte es sich, dass bei denselben keine dauernden Schwingungen auftreten wollten. Ein andauerndes Platinieren und Ausglühen der Elektroden beseitigte diese Schwierigkeit. Es ist klar, dass bei solch einem Einfluss der Oberfläche der Elektroden die mit verschiedenen Elektroden bei gleichen übrigen Bedingungen erhaltenen Kurven nie einen genau gleichen Charakter zeigen; wir haben uns aber überzeugt, dass wiederholt platinierte Elektroden viel untereinander ähnlichere Resultate ergeben. Merkwürdigerweise zeigen die mit den platinierten Elektroden erhaltenen Kurven viel einfachere und regelmässigere Formen, als diejenigen, die wir mit den rauhen, aber nicht platinierten Elektroden erhalten haben. Sie ergeben also wenigstens annähernd vergleichbare Resultate.

Dieser Einfluss der Oberfläche ist augenscheinlich daraufhin zurückzuführen, dass die die Schwingungen bestimmenden Vorgänge unmittelbar an der Grenzschicht zwischen Leiter und Elektrolyt stattfinden müssen, und deshalb muss auch eine zufällige Beschaffenheit der Anodenoberfläche einen grossen Einfluss auf die Schwingungen haben. Einen weiteren Beweis für diese Annahme sehen wir in folgendem:

Während der Elektrolyse findet an der Kathode eine starke Wasserstoffentwickelung



statt und bewirkt ein kräftiges Umrühren der Lösung, ohne dass dadurch die Schwingungen gestört werden, bläst man aber einen kräftigen Luftstrom durch die Lösung, so hören die Schwingungen sofort auf, und zwar steigt dann die Stromstärke auf einen höheren Wert. Es wird also durch das kräftige Rühren der stationäre Zustand der an die Anode angrenzenden Flüssigkeitsschicht zerstört, indem aus dem Inneren der Lösung neue S''-Jonen hinzukommen, die den Schwefelüberzug der Anode sofort auflösen. Hört man mit dem Umrühren auf, so sinkt die Stromstärke allmählich, und die Schwingungen stellen sich von neuem ein.

Das ist ungefähr der Stand der Untersuchung, wie sie bis jetzt gediehen ist. Aus der grossen Mannigfaltigkeit der Formen der Schwingungskurven ist es sehr schwer, etwas allgemeines zu entnehmen. Sie sind, wie gesagt, abhängig von der Natur der Lösung, der Stromdichte, der Temperatur, der Grösse und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden und schliesslich noch anderen, unkontrollierbaren Bedingungen, und es ist sehr schwer, diese Faktoren einzeln zu eliminieren und für sich zu untersuchen. Dazu kommt noch der Umstand, dass wir bis jetzt über die Natur der Lösungen von Alkali-Mono- und Polysulfiden nichts Bestimmtes wissen. Es ist das eine Frage, die uns im kommenden Sommersemester im Clausthaler Institute beschäftigen wird. Wir betrachten also unsere bisherigen Untersuchungen lediglich als Vorstudien zur Lösung der Frage.

Wir haben festgestellt, dass die Schwingungen auf einer periodischen Abscheidung und Auflösung des Schwefels an der Anode beruhen; die Frage, warum diese Erscheinung periodisch erfolgt, steht noch unbeantwortet da. Man kann nämlich von vornherein gar nicht einsehen, warum diese Vorgänge periodisch erfolgen; im Gegenteil müsste man vermuten, dass sich dabei ein stationärer Zustand ausbilden müsste, indem zwischen der Abscheidungs- und Auflösungsgeschwindigkeit sich ein Gleichgewicht herstellen würde. Dass das trotzdem nicht der Fall ist, beweist nur, dass die Vorgänge unmittelbar an der Anode unstetig verlaufen müssen.

Eine fertige Theorie für diese Erscheinungen wagen wir noch nicht hier anzuführen, dazu sind die daraufhin gerichteten Versuche noch nicht weit genug vorgeschritten.

Am Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass wir, ausser bei der Elektrolyse von Alkalisulfiden, noch bei der Elektrolyse einer ganzen Reihe anderer Lösungen, z. B. von Jodkalium, ganz analoge periodische Schwankungen beobachtet haben. Wir beabsichtigen, noch einige dieser Erscheinungen zu untersuchen.

(Beifall.)

(Während des Vortrages giebt der Vortragende in der Versammlung zur nähern Erklärung Tafeln herum.)

Erster Vorsitzender eröffnet die Diskussion.

Herr Dr. Coehn: Für die Deutung der periodischen Vorgänge bei der Elektrolyse scheint es zunächst von Interesse, die Zahl der hierher gehörigen Fälle zu vermehren. Bei der elektrolytischen Herstellung von Amalgamen fand ich solche Periodicität. Das als Kathode in einer Alkalisalzlösung dienende Quecksilber färbt sich zunächst bei der Aufnahme des Alkalimetalles grau, dann tritt plötzlich Gasentwickelung ein, das vorher entstandene Amalgam zerfällt, worauf die Amalgambildung von neuem einsetzt. Ich habe acht- bis zehnmalige Schwankungen bei diesem Vorgange bemerken können bei etwa vier- bis fünfmaligem Wechsel in der Minute.

Die Deutung dieses Falles von Periodicität dürfte darin zu suchen sein, dass zunächst die Amalgambildung bis zu bestimmter, von der Spannung an der Kathode abhängiger Konzentration fortschreitet; die darauf eintretende elektrolytische Wasserstoffentwicklung bringt einen Uebergangswiderstand, der bei gleichbleibender Spannung der Stromquelle an der darunter befindlichen Entstehungsstelle des Amalgams das Potential sinken lässt. So tritt Zersetzung unter stürmischer Wasserstoffentwickelung ein. Dadurch ist der Strom unterbrochen, und die Zersetzung geht weiter, bis wieder eine metallische Oberfläche vorhanden ist und der Strom unter erneuter Amalgambildung einsetzen kann.

Ich habe mir diese Bemerkungen erlaubt in der Meinung, dass für das Studium der periodischen Erscheinungen die Kenntnis möglichst zahlreicher Fälle nützlich sein dürfte.



Herr Ingenieur Liebenow: Ich möchte mir erlauben, noch auf ähnliche Vorgänge hinzuweisen. Aehnlich sind die Vorgänge im Akkumulator, wenn er geladen ist. Wenn die Batterie jetzt vollständig geladen ist — und durch den ein Geräusch verursacht wird — das Geräusch jetzt viel stärker würde. Ich habe dies vor Jahren etwas näher studiert und gefunden, dass wenn man den Strom plötzlich abschaltet, sich eine Schwankung bildet. Es befindet sich eine grössere Wasserstoffmenge darin als vorher.

Herr Professor Dr. Haber: Nachdem Herr Geheimrat Ostwald die ganze Materie der periodischen Reaktionen in Fluss gebracht hat, gewinnen einzelne einschlägige Beobachtungen an Interesse, und ich möchte einiges Bezügliche anführen. Mir ist früher bei der Reduktion des Nitrobenzols an Platin in alkoholischem Alkali aufgefallen, dass bei gewissen Stromdichten gerade solche Schwankungen, nur nicht in dem Umfang, auftreten, wie sie uns im Vortrage gezeigt wurden, und auch verschiedene andere in letzter Zeit mit Herrn R. Russ gemeinsam untersuchte Depolarisatoren haben ähnliches erkennen lassen. Sie treten um so stärker auf, je mehr man sich dem Potential der Wasserstoffblasen-Bildung nähert. Die merkwürdigste Beobachtung, die uns im Zusammenhang damit begegnet ist, ist die, dass der Zustand der Elektrode eine sehr sonderbare Verwandlung erfahren kann. Wenn man in Gegenwart von Nitrobenzol in alkoholischem Alkali Nickel stark kathodisch polarisiert, so tritt zunächst reichlich Wasserstoff auf. Bei konstanter Stromstärke und Rührgeschwindigkeit lässt diese Gasentwicklung nach und verschwindet, während die Kathode dauernd positiver wird. Wenn man dann einen Augenblick den Strom unterbricht und sofort wieder einschaltet, so findet man bei kleinerer Stromstärke einen negativeren Wert für das Kathodenpotential. Wählt man die Stromstärke gleich, so ist der Unterschied im Potential etwa 0,1 Volt. Die Elektrode wird dann langsam wieder positiver, wenn der Strom konstant gehalten wird. Es ist also die Elektrode in einem Zwangszustande. Ich will damit ausdrücken, dass ihr Zustand ein metastabiler oder labiler, kein stabiler ist. Aehnliche Zwangszustände wurden auch an Platinkathoden beobachtet. Dieses Auftreten nicht stabiler Zustände an der Kathode erinnert an die Erscheinungen der kathodischen Elektrodenzerstäubung, die Bredig und ich vor einigen Jahren mitgeteilt haben und die auf eine vorübergehende Aufnahme von Alkalimetall durch die Elektrode zurückgehen.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Sie wissen ja, dass ich mich seit einer Reihe von Jahren mit den periodischen Erscheinungen an dem von Herrn Dr. Goldschmidt hergestellten Chrom eifrig beschäftigt habe, und ich finde die von Herrn Koelichen angeführte Theorie auch ganz plausibel, doch ist sie in der Hauptsache noch unvollständig, da sie einen stationären Zustand der Fällung und Lösung erwarten lässt, aber keinen periodischen. Wir können uns die Frage vorlegen. Was gehört dazu, um aus einer stationären Erscheinung eine periodische zu machen? Das Resultat ist nicht uninteressant. Wir können es uns an einigen Beispielen klar machen. Ein ausfliessender Wasserstrom ist stationär, wenn er sich unmittelbar in eine Wassermenge ergiesst, er wird aber periodisch, wenn er Tropfen bildet. Solche und andere Beispiele zeigen, dass es sich dabei um gleichzeitige Wirkung zweier Energiearten handelt, von denen eine sich nur in begrenzter Menge aufspeichern lässt.

Herr Professor Nernst bemerkt, dass wahrscheinlich bei allen bisher untersuchten Schwingungserscheinungen eine Zurückführung auf zwei Urphänomene möglich ist, einmal auf mechanische Trägheit (im einfachsten Falle die Pendelgleichung), zweitens auf Selbstinduktion (im einfachsten Falle oscillatorische Entladung eines Kondensators). Die Integration der Differentialgleichungen führt bei beiden erwähnten Phänomenen zu periodischen Funktionen. — Ob aber die in neuerer Zeit untersuchten chemischen und die hier besprochenen elektrochemischen Schwingungen ebenfalls auf die erwähnten Urphänomene zurückführbar sind, ist wohl noch eine offene Frage, wenn es auch wahrscheinlich ist.

Herr Dr. Koelichen: Zu der Theorie von Geheimrat Ostwald möchte ich anführen, dass aus den Versuchen sich ein Widerspruch ergiebt. Nach seiner Erklärung müsste der Abfall der Stromstärke plötzlich erfolgen.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Das ist eine Frage der aufsteigenden Geschwindigkeit.

Herr Dr. Koelichen: Ich habe immer ein plötzliches Aufsteigen der Stromstärke beobachtet. Die Auflösung scheint mir plötzlich zu erfolgen, nicht die Abscheidung. Vielleicht wäre folgende Vorstellung eine Erklärung dafür. Beim Schliessen des Stromes scheidet sich Schwefel auf die Anode ab, und die ganze Umgebung der Anode wird arm an Schwefel. Nun wandert wieder eine Schicht von Anionen hinzu, und sobald sie an die Anode kommt, löst sie den Schwefel auf. Allerdings müsste man dann annehmen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit sehr gross gegen die Geschwindigkeit der übrigen Vorgänge an der Anode ist. Das müsste erst untersucht werden.

Erster Vorsitzender: Wie haben Sie nachgewiesen, dass hier Schwefel vorliegt?

Herr Dr. Koelichen: Das sieht man mit blossem Auge, und ich habe es konstatiert durch Verbrennen des Schwefels.

Erster Vorsitzender: Wie haben Sie das konstatiert?

Herr Dr. Koelichen: Durch Verbrennen des Schwefels. Es kann sich übrigens nichts anderes Festes an der Anode abscheiden.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Durch das Aufhören des Stromes tritt die Diffusion ein; durch die Diffusion wird der Schwefel in Lösung gebracht, und die Möglichkeit einer Uebersättigung ist wieder gegeben. Ich glaube, das ist auch das, was man sieht.

Herr Ingenieur Liebenow: Ich möchte auch darauf hinweisen, dass ich Versuche mit Bleischwammplatten gemacht habe und bin gern bereit, dieselben für etwaige Versuche zur Verfügung zu stellen.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Ich möchte bei dieser Gelegenheit sämtliche Herren, die mit der Goldschmidtschen Darstellung Versuche gemacht haben, bitten, mir einige Stücke zu schicken. Ich habe noch welche von Walden aus Riga, leider aber nur ein paar Gramm.

Herr Dr. H. Goldschmidt: Es sind eine grosse Anzahl Probeschmelzen mit verschiedenartigsten Zusätzen von Geheimrat Ostwald untersucht worden. Anscheinend sind es gewisse Verunreinigungen, die diese Schwingungen verursachen. Dieselben treten eigenartigerweise periodisch auf.

Erster Vorsitzender: Dann bleiben jetzt noch zwei Vorträge, von denen der erste zurückgenommen wurde; da könnte vielleicht an dessen Stelle noch eine kleine Mitteilung treten von Herrn Heraeus. Ist Herr Heraeus hier? (Verneinung.) Dann wollen wir schliessen mit dem Vortrage von Herrn Winteler. Er hat sich eine etwas längere Zeit ausgebeten.

Herr F. Winteler-Darmstadt:

ÜBER DIE BILDUNG VON ÜBERCHLORSAUREN SALZEN DURCH ELEKTROLYSE.

Meine Herren!

Die Beobachtung, dass überchlorsaure Salze durch Elektrolyse sich bilden, ist nicht neu. Sie finden Angaben darüber schon in Gilberts Annalen vom Jahre 1816. Dieselben rühren vom Grafen Stadion her, welcher Chlorsäure und Kaliumchlorat elektrolysierte und auf diese Weise Ueberchlorsäure und Kaliumperchlorat erhielt. Diese elektrolytische Bildung von Perchlorat hat somit für uns ein historisches Interesse, weil damit wohl das erste elektrochemische Präparat überhaupt hergestellt worden ist.

Dieses Interesse wird aber noch erhöht, wenn wir jene vergilbten Blätter nachlesen und finden, dass Stadion nicht nur qualitativ diesen Prozess verfolgte, sondern auch schon die quantitativen Verhältnisse untersuchte, zu einer Zeit, wo Wage und Messinstrumente sonst noch kaum benutzt worden sind. Wir müssen uns vergegenwärtigen, dass in jener Zeit das Wesen der Elektrizität und die Gesetze, denen der elektrische Strom unterworfen ist, noch unbekannt waren und die klassischen Arbeiten Faradays und anderer erst viel später entstanden.

Um so erstaunlicher ist es, wenn Stadion uns schon folgendes in ganz wenig verändertem Wortlaut berichtet:

Beim Elektrolysieren von Chlorsäure zwischen Platindrähten bildet sich Ueberchlorsäure; die Gasarten, welche dabei entstehen, sind Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff. Sauerstoff und Wasserstoff entbinden sich in dem Verhältnis von $1 : 2 + x$ Raumteilen. Die Grösse x ist veränderlich und



wird im Verlauf des Versuches immer kleiner. Stadion fährt fort: Ebenso kann man aus Kaliumchlorat Kaliumperchlorat herstellen.

Wir sehen also, Stadion hat die Gasanalyse, welche vor wenigen Jahren erst wieder in unser elektrochemisches Laboratorium eingeführt wurde, und die uns heute so wichtige Dienste leistet, auch schon gekannt und damit gearbeitet.

Seither ist die elektrolytische Bildung überchlorsaurer Salze viele Jahre in Vergessenheit geraten und erst wieder durch einige Arbeiten der jüngsten Zeit bekannt geworden. Die Bildungsweise dieser Salze durch Elektrolyse verdient aber auch Interesse wegen ihres nahen Zusammenhanges mit den Vorgängen, welche sich bei der Elektrolyse wässriger Alkalichloridlösungen und ihrer Umwandlung in Chlorate abspielen.

Chlorate sind nicht das Endprodukt der Elektrolyse von Alkalichloriden, sondern es gilt dies nur unter bestimmten einschränkenden Bedingungen, welche im Laufe dieses Vortrages noch besprochen werden sollen.

Da heute die elektrolytische Darstellung chlorsaurer Salze sich zu einer blühenden Industrie entwickelt hat, welche Tausende von Tonnen dieser Salze jährlich produziert, muss es auch für die Technik ein grosses Interesse bieten, die Bedingungen zu kennen, unter denen aus chlorsauren Salzen überchlorsaure Salze entstehen.

In dritter Linie verdienen aber auch die überchlorsauren Salze wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes in der Technik mehr beachtet zu werden, als es bisher der Fall gewesen ist.

Dieselben eignen sich vorzüglich für die Sprengstofftechnik, ebenso jedenfalls zu verschiedenen Oxydationszwecken, speziell in Schmelzprozessen.

Kaliumperchlorat enthält 46 Gewichtsprozente, Natriumperchlorat 52 % und Ammoniumperchlorat 54 % seines Gewichts an Sauerstoff.

Die elektrolytische Herstellung überchlorsaurer Salze gestaltet sich aber zu einem so einfachen Prozesse, dass es künftig möglich sein wird, dasselbe weit unter seinem bisherigen Preise herzustellen.

Was ich nun heute hier vorbringen möchte, das sind einige experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Alkalichlorat und Chloridlösungen gegenüber der Stromeinwirkung.

Wie allgemein bei der Elektrolyse, so können auch hier

1. die Konzentration des Elektrolyten,
2. die Stromdichte,
3. die Temperatur und
4. das Elektrodenmaterial

eine wichtige Rolle spielen.

Speziell war es die Absicht, auch den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, da nach dem, was bisher bekannt ist, die Bildung von Perchloraten bei höherer Temperatur des Elektrolyten kaum noch erreicht werden kann.

Die Untersuchung hat zu recht interessanten Resultaten geführt.

Es handelt sich bei jeder Untersuchung darum, von den Variabeln im Laufe je einer Versuchsreihe je nur eine zu verändern und die übrigen konstant zu lassen. So, und auch nur so, können wir zu einem Bilde gelangen, das uns den Einfluss jeder einzelnen dieser Variabeln wiedergiebt.

Kommen wir vorerst auf den Einfluss der Konzentration des Elektrolyten zu sprechen. Hier müssen wir mit der Thatsache rechnen, dass diese im Verlauf des Prozesses nicht konstant zu halten ist. Um den Betrag der zersetzten Menge Chlorat nimmt der Prozentgehalt der Lösungen an diesem Salze ab — nimmt dagegen zu um den Betrag des gebildeten Perchlorats.

Wird der Chloratgehalt durch Zusatz neuer Mengen von frischem Salz auch konstant gehalten, so stellt sich doch eine Konzentrationsveränderung durch das gebildete Perchlorat heraus — welches letztere auch an der Elektrolyse teil nimmt.

Die Versuche wurden begonnen mit der Elektrolyse einer 20 prozentigen neutralen Natriumchloratlösung. Es wurde mit 5 Amp. Stromdichte pro dm^2 bei 20^0 gearbeitet. Durch Gasanalyse, sowie durch Titration wurde die mit dem Elektrolyten vor sich gehende Veränderung konstatiert.

Es ergab sich, dass die Ausbeute zu Beginn des Versuches etwas unter 70 % betrug, dann ziemlich rasch auf 70 % anstieg, sich dann mehrere Stunden lang konstant hielt und schliesslich bei einem bestimmten Minimalgehalt an



noch vorhandenem unzersetzten Chlorat rasch abfiel. (Die Stromdichte ist auf die beiderseitige Oberfläche des Anodenblechs bezogen, während derselben nur eine Kathode gegenüberstand.)

Wurden bei derselben Stromdichte und derselben Temperatur nun Lösungen von verschiedener Konzentration elektrolysiert, so ergab sich stets dieselbe Ausbeute. Erst bei einem Gehalt an Chlorat von unter 8 % fiel die Ausbeute rasch ab.

Resultat: Die Konzentration an Chlorat hat keinen bedeutenden Einfluss auf die Stromausbeute, so lange dieselbe nicht unter einen Minimalgehalt sinkt.

Wir konstatieren gleichzeitig, dass das gebildete Perchlorat, welches sich doch auch im weiteren Verlauf der Elektrolyse am Stromtransport beteiligt, ohne Einfluss auf das Endergebnis der Elektrolyse ist.

Wir kommen somit auf den zweiten Faktor, welcher bei der Oxydation von Chlorat zu Perchlorat von Einfluss sein kann, nämlich die Stromdichte.

Elektrolysieren wir eine 20prozentige Lösung von Natriumchlorat bei konstanter Temperatur und verschiedenen Stromdichten, so erhalten wir auch sehr verschiedene Stromwirkungen. Ich mache Sie auf die in Tabelle Nr. 1 dargestellten Kurven aufmerksam (Fig. 212). Dieselben stellen die Ausbeuten dar, welche bei verschiedenen Stromdichten und konstanter Temperatur für 20prozentige Lösungen erhalten wurden. Die Stromdichten sind als Abscissen, die Ausbeuten in Prozenten als Ordinaten aufgetragen.

Wurde bei 0° elektrolysiert, so ergab sich bei einer Stromdichte von 1 Amp. pro dm² eine Ausbeute von 50 % an Perchlorat. Dieselbe stieg bei einer Stromdichte von 2,5 Amp. auf 68 %, dann bei 5 Amp. auf 78 %, endlich bei 10 Amp. auf 90 %.

Dasselbe wurde bei 20° ausgeführt.

Wir erhielten eine Ausbeute von 20 % bei 1 Amp. Stromdichte. Dieselbe steigt rasch an, erreicht bei 5 Amp. den Betrag von 70 %, bei 20 Amp. den Betrag von 92 %. Bei 50° finden wir bei 1 Amp. kaum noch 5 % Ausbeute, sie steigt auf 40 % bei 10 Amp. und auf 70 % bei 20 Amp.

Schliesslich wurde noch bei 80° gearbeitet. Wie wir sehen, ergab sich die geringste Ausbeute in dem Intervall von 1 bis 20 Amp., indem hier nur eine Oxydationswirkung von kaum

Bildung von $NaClO_4$ aus $NaClO_3$ bei steigender Stromdichte.

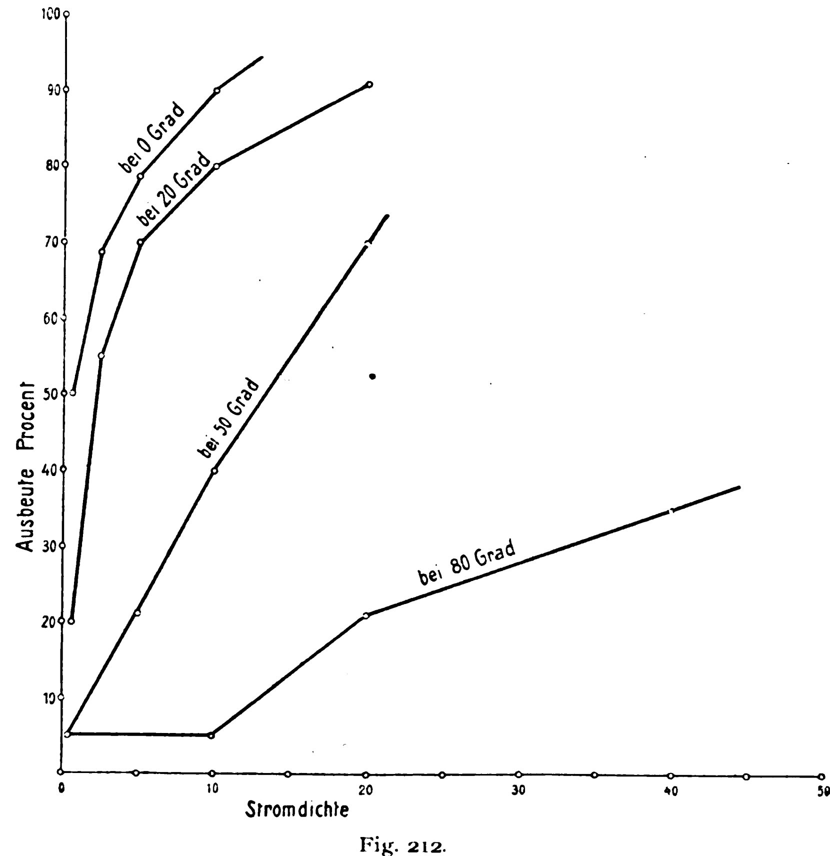


Fig. 212.

5 % erreicht wird, bei 20 Amp. steigt dieselbe auf 22 % an, bei 40 Amp. auf 35 % und würde, wie man sieht, mit noch höherer Stromdichte eine noch höhere Oxydationswirkung ergeben.

Damit haben wir konstatiert, von welch enormem Einfluss die Anwendung verschiedener Stromdichten ist.

Sie haben gesehen, dass die Ausbeute bei 10 Amp. und 0° das Doppelte derjenigen bei 1 Amp. beträgt; das Ansteigen mit zunehmender Stromdichte ist ebenso stark noch bei 20°, indem dieselbe von 20 auf 70 % steigt, dann

nimmt sie beim Arbeiten bei höherer Temperatur, bei variabler Stromdichte, immer mehr ab und erreicht selbst bei sehr hohen Stromdichten keine grösseren Werte mehr. (Ich bemerke hier nochmals, dass die Stromdichte bei diesen Versuchen auf die beiderseitige Anodenoberfläche bezogen ist, trotzdem der Anode nur einseitig ein Kathodenblech gegenüberstand; sobald wir, wie es bei den später anzuführenden Versuchen der Alkalichloridelektrolyse der Fall ist, der

Bildung von $NaClO_4$ aus $NaClO_3$ bei steigender Temperatur.

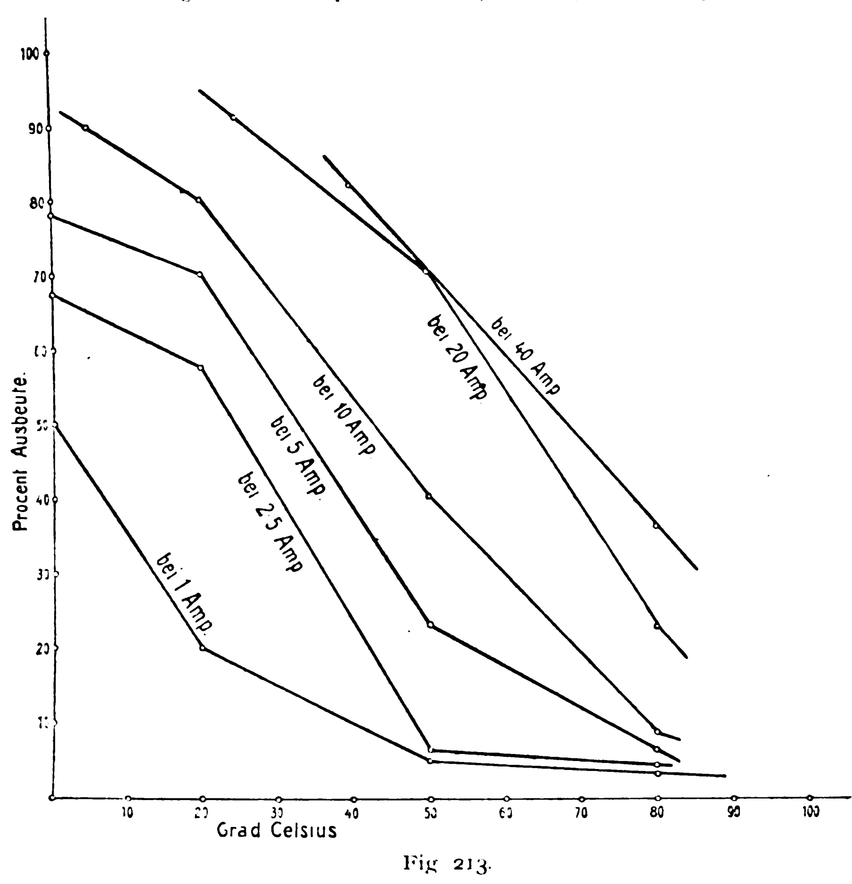


Fig. 213.

Anode beidseitig Kathodenbleche gegenüberstellen und dann die Stromdichte wiederum auf die beidseitige Anodenoberfläche beziehen, so können mit derselben Stromdichte noch höhere Oxydationswerte bei denselben Temperaturen erreicht werden.)

So sind wir auch schon zum Einfluss der Temperatur und nicht nur zu dem der Stromdichte geführt worden.

Wir haben aus der besprochenen Tabelle schon ersehen, dass mit steigender Temperatur und konstanter Stromdichte ein Sinken der Ausbeute eintritt. Ich möchte Sie nun auf die nächste Tabelle aufmerksam machen (Fig. 213).

Hier haben wir die Ausbeute bei verschiedenen Temperaturen und gleichbleibenden Stromdichten in Form von Kurven angedeutet. Was aus der vorigen Tabelle schon ersichtlich war, ergiebt sich hier in etwas anderer Form: Die Ausbeuteresultate, welche bei 1 Amp. erhalten wurden, finden sich in Form einer nach rechts abnehmenden Kurve notiert.

Sämtliche Kurven, welche von 1 bis 40 Amp. erhalten wurden, nehmen mit steigender Temperatur ab und sinken bei den niederen Stromdichten schon bei mittlerer Temperatur auf recht geringe Beträge.

Es ergiebt sich damit, dass ebenso wie die Stromdichte, so auch die eingehaltenen Temperaturen auf den Oxydationsvorgang von grösstem Einfluss sind.

Die grosse Ausbeuteverminderung zwischen 20° und 50° hängt jedenfalls damit zusammen, dass die an der Anode gebildete Chlorsäure bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist, sondern zerfällt. Auf den theoretisch wohl sich abspielenden Vorgang werde ich entweder heute noch — vorausgesetzt, dass die Zeit reichen sollte —, sonst aber in einer der nächsten Nummern unserer Zeitschrift zu sprechen kommen.

Was das Elektrodenmaterial anbelangt, so ist zu bemerken, dass, ähnlich wie es Elbs schon bei der elektrolytischen Darstellung der Ueberschwefelsäure nachgewiesen hat, ebenso Haber bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure, ein Unterschied zu machen ist zwischen Elektroden mit glatter und solcher mit gerauhter Oberfläche.

Ein mit Platinmohr überzogenes Platinblech ergiebt eine bedeutend geringere Oxydationswirkung als eine Anode mit polierter Oberfläche.



Beispielsweise beträgt bei der Elektrolyse einer 20 prozentigen Natriumchloratlösung mit polierter Platinanode bei 5 Amp. Stromdichte und bei 20° die Ausbeute 70%, mit platinierter dagegen nur 50%.

Bei 80° erhielt ich mit einer polierten Oberfläche und derselben Stromdichte wie vorhin 35% Ausbeute, welche mit platinierter Oberfläche auf 7% sank.

Diese Ausbeuteverminderung können wir auch sehr einfach beobachten, indem wir die Pole der Versuchszelle vertauschen. Im Laufe der Versuche wird nämlich die Anode angegriffen und Platin in Form von Platinmohr nach der Kathode transportiert. Der Verlust der Anode beträgt, wenn reines Platin verwendet wurde, etwa 0,08 g pro Kilo aufoxydiertes Natriumchlorat beim Arbeiten in heisser Lösung, beim Arbeiten in kalter Lösung ist er bedeutend geringer. Ein Teil dieses abgetragenen Platins fällt als Schlamm zu Boden, ein anderer Teil setzt sich auf der Kathode als Platinmohr ab. (Die Annahme Habers, dass der Platinmohrüberzug an der Kathode beim Elektrolysieren von verdünnter Säure durch mechanisches Aufreissen erfolgt, ist jedenfalls nicht zutreffend.)

Hier möchte ich noch bemerken, dass bei der Elektrolyse neutraler Natriumchloratlösung eine Reduktion kaum eintritt. Sowohl beim kalten, wie beim heissen Arbeiten, d. h. bis 80°, ist der Chlorid- und Hypochloritgehalt, wenn ursprünglich reine Chloratlösung verwendet wurde, so gering, dass man ihn vernachlässigen kann.

Weiterhin mag angegeben sein, dass in Fällen, wo eine merkliche Oxydationswirkung erreicht wird, eine Sauerstoffmodifikation entsteht, welche von Schönbein und Meissner als Antozon bezeichnet wurde, und welche nach Engler und Wild sich stets da bildet, wo Ozon mit desozonisierenden Agentien zusammentrifft. Dieselbe ist dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Zusammentreffen mit Wasser weisse Nebel bildet.

Wenden wir uns nun kurz zur Elektrolyse von Alkalichloriden. Hier interessiert uns hauptsächlich, ob nicht Bedingungen gefunden werden können, unter denen gleich von Beginn der Elektrolyse an Perchlorat gebildet werden kann, oder ob dasselbe sich erst bildet, nachdem das Chlorid die Uebergangsstufen durch Hypochlorit und Chlorat durchlaufen hat.

Die Elektrolyse von Alkalichlorid kann entweder mit oder ohne Diaphragma vorgenommen werden. Wird mit Diaphragma gearbeitet, so ergiebt sich an der Kathode Aetzkali, an der Anode Chlor. Wird dieses Chlor entweder im Kathodenraum selbst oder in einem dritten Raume mit dem Chlor zusammengebracht, so ergeben sich Hypochlorit und Chlorat, ähnlich wie durch Einleiten des auf gewöhnlichem Wege hergestellten Chlors in Aetzalkalien.

Dieses Verfahren geht unter dem Namen Gall und Montlaur und scheint in verschiedenen Fabriken eingeführt zu sein.

Eine zweite Methode besteht in der Elektrolyse ohne Diaphragmen. Ich erinnere an die Untersuchungen Oettels, dann an diejenigen Försters, Wehrlins und Müllers, welche in den letzten Jahren dieses Gebiet eingehend durchgenommen haben. Oettel fand als günstigste Bedingung zur Bildung von Chloraten das Arbeiten mit hohen Stromdichten in alkalischer Lösung. Später teilt er mit, dass die Ausbeute erhöht wird, wenn gleichsam als Diaphragma, an der Kathode eine Kalkschicht erzeugt wird. Dadurch soll die Reduktion des in der Lösung vorhandenen Hypochlorits verhindert werden.

Müller empfiehlt zur Erhöhung der Ausbeute einen Zusatz von Chromat oder Bichromat; dadurch soll ebenfalls an der Kathode ein Diaphragma von chromsaurem Chromoxyd gebildet werden.

Ich habe nun nach diesen verschiedenen Methoden Kochsalz elektrolysiert, aber nie primäre Perchloratbildung beobachten können, solange noch Chlorid in erheblicher Menge in der Lösung sich befindet. Es gilt dies sowohl für kalte wie für heisse Lösungen.

Die Resultate einer Versuchsreihe finden Sie in dieser Tabelle graphisch dargestellt (Fig. 214).

Vier Bäder wurden hintereinandergeschaltet, der Badinhalt eines jeden derselben betrug 7,5 Liter, die angewandte Stromstärke 22,5 Amp. Die Stromdichte war 50 Amp., auf die beiderseitige Anodenoberfläche bezogen. Der Anode standen im Abstand von 1 cm je zwei Eisenkathoden gegenüber. Die Temperatur stieg rasch auf 80 bis 90° und hielt sich dann konstant.

Bad Nr. 1 enthielt eine Lösung von reinem Kochsalz, versetzt mit 1 % Natriumbichromat; Nr. 2 enthielt dieselbe Kochsalzlösung, aber statt Bichromat war 1 % Calciumchlorid zugesetzt worden; Nr. 3 enthielt die Kochsalzlösung ohne Zusatz und Nr. 4 war nach Oettel mit 1 % Natronhydrat versetzt worden.

Wie Sie ersehen, ergab Bad Nr. 1 die beste, Bad Nr. 4 die schlechteste Ausbeute. Die Or-

Elektrolyse von Kochsalz bei 80 bis 90° und 50 Amp. Stromdichte pro Quadratdecimeter.

——— Gehalt an $NaClO_3$.

-·—·—·- Gehalt an $NaCl$.

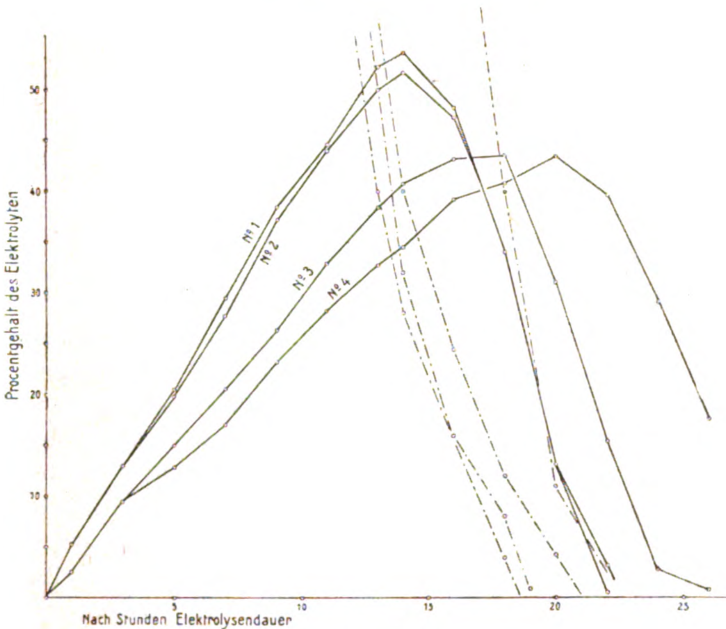


Fig. 214.

dinaten geben an den Gehalt der Lösung an Chlorat in Prozenten, die Abscissen die Dauer der Elektrolyse in Stunden.

Nr. 1 enthält nach 14 Stunden Versuchsdauer 535 g $NaClO_3$ im Liter; Nr. 2 = 517 g; Nr. 3 = 408 und Nr. 4 = 345 g Natriumchlorat im Liter.

Der Kochsalzgehalt wurde während der Dauer der Elektrolyse stets über 10 % gehalten. Eine Bildung von Perchlorat war in keinem der Bäder während dieser Zeit und bei diesem Kochsalzgehalt zu konstatieren.

Es wurde nun kein weiteres Kochsalz zugesetzt, so dass der Gehalt an solchem sank. Dann sehen Sie, biegen die Kurven, welche bisher beinahe gradlinig verlaufen waren, um. Nr. 1 thut dies bei einem Gehalt an Kochsalz von 5 %.

Die Ausbeuten der verschiedenen Bäder für Chlorat betrugen

Nr. 1 = 80,2 %; Nr. 2 = 77,5 %;
Nr. 3 = 61,2 %; Nr. 4 = 56,8 %.

Ich bemerke hier noch, dass die strichpunktierten Linien in der Tabelle den Kochsalzgehalt in zehnfacher Uebertreibung angeben. Sie haben also, weil die Chloridkurven zehnfach übertrieben sind, bei Bad Nr. 1 nicht 50, sondern 5 % abzulesen. Mit diesem Gehalt tritt also, wie wir gesehen haben, bei Nr. 1 die Perchloratbildung ein. Chloratbildung und Perchloratbildung laufen nun einige Zeit nebeneinander. Dann ist aber bald die Bildung von Perchlorat schon wesentlich grösser als die Neubildung von Chlorat aus dem noch gebliebenen Kochsalz, und daher bemerken Sie ein Abfallen des Chloratgehaltes. Der Chloridgehalt ist inzwischen bei Nr. 1 auf 1,6 % gesunken. Von nun an haben wir, nachdem fast alles Chlorat verschwunden ist, ausschliessliche Umwandlung von Chlorat in Perchlorat. Hier möchte ich noch einfügen, dass der Gehalt an Chlorat stets mit saurer Eisenoxydulsulfatlösung titriert wurde und der Perchloratgehalt also indirekt durch das Verschwinden des Chloratgehaltes nachgewiesen wurde. — Daher auch der abfallende Zweig der Chloratkurve.

Sie sehen, dass unsere 535 g Chlorat in Bad Nr. 1 nach 22 stündiger Elektrolysendauer völlig in Perchlorat umgewandelt sind.

Die Ausbeute für Perchlorat betrug in den vier Bädern:

Nr. 1 = 61,9 %; Nr. 2 = 61,9 %;
Nr. 3 = 48,9 %; Nr. 4 = 32,1 %.

Bis die Bäder ihren Maximalgehalt an Chlorat erreicht haben und so lange der Kochsalzgehalt über 10 % beträgt, finden wir eine ziemlich konstante Stromausbeute für Chlorat von Beginn der Elektrolyse an, d. h. die jeweilige Zunahme an Chlorat zwischen den einzelnen Probenahmen war konstant.

Fiel der Kochsalzgehalt unter 5 % beispielsweise bei Bad Nr. 2 auf 4 %, bei Nr. 3 auf 1,2 % und bei Nr. 4 auf 0,4 %, so beginnt die Umwandlung von Chlorat in Perchlorat.

Wir sehen, dass die Umwandlung von Chlorat in Perchlorat bei verschiedenem Kochsalzgehalt in den verschiedenen Bädern eintritt.

In denjenigen Bädern, in welchen vorher die beste Ausbeute für Chlorat konstatiert wurde, beginnt auch die Umwandlung von Chlorat in Perchlorat bei einem grösseren noch vorhandenen Chloridgehalt.

Der Gehalt an freiem Alkali in den vier Versuchsbädern betrug während der Elektrolyse

in Bad Nr. 1 . . . 4,0 g im Liter,
" " " 2 . . . 2,8 " " "
" " " 3 . . . 4,0 " " "
" " " 4 betrug derselbe stets 0,9 g im Liter.

Ich rufe Ihnen zugleich ins Gedächtnis zurück, dass Bad 1, 2 und 3 zu Beginn der Elektrolyse völlig neutral waren.

Infolge der Chlorentwickelung und des Entweichens von Chlor bei Beginn des Prozesses, wurden die Elektrolyten erst alkalisch.

Während der Elektrolyse haben wir übrigens ausserdem nie Vorgänge in neutraler Lösung, sondern die Prozesse spielen sich in jedem Fall an der Kathode in alkalischer Lösung, an der Anode in saurer Lösung ab. Sobald das Alkali mit dem Chlor in Berührung kommt, bildet sich Hypochlorit, dann erst Chlorat. Letzteres wird wieder elektrolysiert, das entladene ClO_3 hilft zur Oxydation weiterer Mengen Hypochlorit und erzeugt nun auch eine saure Schicht um die Anode. Sämtliche Oxydationen spielen sich nun in dieser sauren Schicht ab, mit Ausnahme des kleinen Teiles von Hypochlorit, das sich durch Neutralisation von $HOCl$ mit der Natronlauge bildet und sich allein durch die hohe Temperatur der Elektrolyten in Chlorat und Chlorid zerlegt.

Es ist leicht ersichtlich, dass die Alkalität der Bäder nach beendigtem Versuch abhängig ist von der Elektrodendistanz, ausserdem von ihrer Form und Lage. Haben wir eine grosse Flüssigkeitsmenge und stehen die Elektroden sehr nahe beisammen, so wird dem Chlor keine Gelegenheit gegeben zu entweichen; es reagiert mit der Natronlauge innerhalb der Elektroden, und es ist damit die Möglichkeit gegeben, dass der übrige Badinhalt neutral oder so gut wie neutral reagiert. Setzen wir aber voraus, dass die Elektroden im Maximalabstand an den Badwandungen sich befinden, so entweicht vorerst so lange Chlor, bis ein bestimmter Minimalgehalt von Alkalität im Bad erreicht ist. Dann erst tritt die Umsetzung des Chlors mit Alkali ein und die Bildung von Hypochlorit und Chlorat. Der Badinhalt muss in diesem Fall nach beendetem Versuch alkalisch reagieren. Die nach der Elektrolyse gefundene Alkalität giebt somit kein Bild über die Lösung, in welcher sich die Prozesse abgespielt haben, sondern es würde sich darum handeln, im Laufe des Versuchs jederzeit Proben aus den entsprechenden Elektrodenschichten zu entnehmen. Mit vergrösserter Stromdichte ergiebt sich eine grössere Alkali-, resp. Säureschicht an den Elektroden, und zwar nicht nur dem Volumen, sondern auch der Konzentration nach.

Alle Angaben über bestimmte Badzusätze haben daher nur eindeutig bestimmten Wert, bei gleichzeitiger Beschreibung der Elektrodenform, ihres Abstandes voneinander und der einzuhaltenden Stromdichte. Dies nur nebenbei. Ich werde darauf ein anderes Mal zu sprechen kommen.

Nun nur noch rasch einige Angaben über den Hypochloritgehalt. Derselbe betrug in den vier Bädern, nachdem das Ansteigen zu Beginn des Prozesses konstant geworden war, und mit Abrechnung kleiner Schwankungen:

4,9 — 0 g im Liter bei Bad Nr. 1
10,8 — 0 g " " " " " 2
14,2 — 1,2 g im Liter bei Bad Nr. 3
8,0 — 1,2 g " " " " " 4.

Die erstgenannte Zahl bezieht sich auf den Gehalt während der Chloratbildungsperiode, die zweite auf denjenigen während der Bildung von Perchlorat. In der ersten Periode blieb er konstant, in der zweiten fiel er ab.

M. H.! Es bleibt mir noch übrig, Herrn Professor **Dieffenbach** besten Dank zu sagen, dafür, dass er mir die reichen Mittel seines Instituts in liebenswürdigster Weise zur Ausführung dieser Untersuchungen zur Verfügung stellte.

Ebenso danke ich Herrn Praktikanten Burger für seine freundliche Beihilfe bei der Ausführung einer Reihe von Versuchen.

(Lebhafter Beifall).

Erster Vorsitzender: Wird zu diesem Vortrage das Wort gewünscht?

Herr Oberingenieur Engelhardt: Ich möchte nur darauf aufmerksam machen, dass nicht Herr Müller, sondern Herr Dr. Paul Imhoff der Erste war, welcher den Einfluss des Chromatzusatzes bei der Hypochlorit- und Chloratherstellung beobachtete.

Herr F. Winteler: Dagegen ist die Müllersche Arbeit früher erschienen.

Herr Oberingenieur Engelhardt: Jedenfalls gebührt Herrn Dr. Imhoff die Priorität, da zur Zeit, als die Müllersche Arbeit erschien, Herr Dr. Imhoff sein deutsches Patent bereits angemeldet hatte. Meines Wissens hat auch Herr Müller die Priorität Imhoffs anerkannt.

Erster Vorsitzender: Dann möchte ich mit Rücksicht auf heute Nachmittag, wie Herr Professor Dr. Elbs vorschlug, eine Abänderung vornehmen in der Weise, dass vor seinem Vortrage derjenige des Herrn Klingelfuss stattfinde, da dieser Vortrag an eine bestimmte Zeit gebunden sei.

Ich möchte nun verabreden, wie wir uns zu heute Nachmittag stellen wollen, und schlage vor, dass wir $3\frac{1}{4}$ Uhr beginnen; aber dann pünktlich. Sind die Herren damit einverstanden? (Grosser Beifall.)

(Schluss 1 Uhr.)

Sitzung nachmittags $3\frac{1}{4}$ Uhr.

Erster Vorsitzender: Wir haben nun die Arbeit wieder aufzunehmen, und bitte ich Herrn Klingelfuss, seine Demonstrationen vorzuführen.

Herr Mechaniker Klingelfuss:

ÜBER DIE FUNKENINDUKTION.

Herr Fr. Klingelfuss-Basel hat sich in den letzten Jahren damit beschäftigt, Induktorien herzustellen, die bessere Wirkungen gaben als die bisher bekannten Apparate. Die vorgeführten beiden Induktorien, das eine mit geradem Eisenkern für 1 m Funkenlänge, das andere mit geschlossenem Eisenkern für 35 cm lange flammenartige Entladungen, mit denen erläuternde Versuche gemacht wurden, bestätigten durch die ausserordentlich starken Wirkungen, dass die langjährigen Bemühungen des Vortragenden erfolgreiche waren. Es wurden hier zum erstenmal Entladungen von 100 cm Länge vorgeführt, welche mit einem Wehneltschen elektrolytischen Unterbrecher und dem grossen Induktorium erzeugt wurden, so dass sich ein wahrer Funkenstrom von einem Meter Länge zwischen den Entladungspolen des Induktoriums ergoss. Letzteres besitzt zwei vollständig getrennte primäre Wicklungen, von denen die eine mit 140 Windungen für elektrolytische Unterbrecher, die andere mit 800 Windungen für Quecksilberunterbrecher und Einzelentladungen bestimmt ist. Die sekundäre Spule besteht aus 86000 Windungen und ist nach einem besonderen, dem Vortragenden patentierten Verfahren ohne Anwendung von Teilspulen gewickelt. Die grossen Nachteile, welche Teilspulen durch die ungünstige Ausnutzung des Wickelraumes, durch die schlechte Verteilung höherer Potentialdifferenzen in benachbarten Windungen und die dadurch bedingten grossen Verluste innerhalb der Spule mit sich bringen, sind bei diesem Wicklungsverfahren vollständig beseitigt.

Die genaue Kenntnis der Windungszahlen ermöglichten dem Vortragenden, durch Messung der Spannung des primären Extrastromes aus letzterer und dem Windungsverhältnis beider Spulen die Spannungen der Funkenentladungen zu berechnen. Dabei fand er, dass dieselbe abhängt von der Form der Entladungspole, insbesondere der mehr oder weniger grossen Schärfe der positiven Spitze. Er fand aber auch, dass die Spannung für eine gegebene

Funkenlänge nicht konstant ist, sondern abhängt von dem mehr oder weniger starken Magnetfelde, welchem die Spannung in allen Fällen proportional ist. So fand er die Spannung eines Funkens von 10 cm Länge das eine Mal zu etwa 110000 Volt, wenn der Magnetisierungsstrom 2 Amp., und das andere Mal zu 600000 Volt, wenn der Magnetisierungsstrom 17 Amp. betrug. Bei Anwendung ein und derselben Entladungspole, und ohne Aenderung der Kapazität des der Unterbrecherstelle parallel geschalteten Kondensators wurde die erforderliche Minimalspannung zum Durchschlagen bestimmter Längen in Luft wie folgt festgestellt:

10	20	30	40	50 cm Funkenlänge
107500	155900	182700	220400	268800 Volt,
60	70	80	90 cm Funkenlänge	
322500	387000	473000	618100 Volt.	

Die Messungsreihe zeigt, dass die Spannung von 50 cm Funkenlänge ab aufwärts schneller zunimmt als die Funkenlänge, dass also keine Proportionalität besteht zwischen Spannung und Funkenlänge.

An dem Induktorium mit geschlossenem Eisenkern wurde der Einfluss grösserer oder kleinerer Kondensatoren auf die Induktion demonstriert. Dieses Induktorium giebt bis zu fingerdicken flammenartigen Entladungen. Wird eine solche Entladung abgeblasen, so zeigen sich in derselben Schichtungen von parallelem Verlauf. Es wurde nun gezeigt, wie die Schichtungen — bei gleicher Luftgeschwindigkeit — enger beieinander sind bei kleiner Kapazität des Kondensators, und weiter auseinander liegen bei grösserer Kapazität. Die Schichtungen entsprechen den Partialentladungen, welche durch die Schwingungen im Kondensator hervorgerufen werden, und welche in der sekundären Spule zu stande kommen wegen des ausserordentlich kleinen Widerstandes, den die Windungen in derselben besitzen. Diesen Schwingungen müssen die Aenderungen des Magnetfeldes notwendigerweise folgen, und so erhalten wir Polwechsel wie bei einem sinusartigen Wechselstrom, für welchen das Gesetz für die Kapazität K eines Kondensators lautet

$$K = \frac{J_1 10^6}{\pi p \Delta_1},$$

worin J_1 die Magnetisierungsstromstärke in Amp., p die Polwechselzahl per Sekunde, und Δ_1 die Spannung in Volt an den Belegungen des Kondensators bedeuten.

Da die Grössen K, J_1 und Δ_1 gemessen werden können, so lässt sich p berechnen, und so wurde gefunden, dass für die Stromstärken $J_1 = 7,6$ bis $J_1 = 25,5$ Amp., und die Kapazitäten $K = 0,08$ bis $K = 2,4$ Mikrofarad sich die Schwingungsdauer T proportional der $\sqrt{K}$ ändert. Schliesslich wurde noch gezeigt, wie sich mit jeder Kapazität innerhalb der Belastungsgrenzen des Apparates die maximale Funkenlänge erreichen lässt, ohne die Spannung in einer die Isolation der Spule gefährdenden Weise zu erhöhen, wenn $\frac{J_1}{pK}$ konstant erhalten wird.

(Grosser Beifall).

Erster Vorsitzender: Ich brauche wohl kaum nach dem, was wir soeben gesehen haben, noch ein Wort des Dankes für die schönen Demonstrationen, die Sie uns vorgeführt haben, hinzuzufügen. Ich möchte noch die Frage stellen: Ist der Apparat für Demonstrationszwecke aufgebaut oder für andere?

Herr Mechaniker Klingelfuss: Er lässt sich für alle möglichen Zwecke verwenden. Sei es nun zu Demonstrationen, sei es zu Untersuchungen, sei es für die Erzeugung sehr hoher Spannungen, sei es für die in neuer Zeit gebrauchte drahtlose Telegraphie, sei es, um für die Röntgen-Zwecke stärkere Wirkungen zu bekommen, sei es für irgend welche Zwecke, von denen man noch nicht weiss, was sie bringen werden. Dieser Apparat ist noch ganz neu; es ist das zweite Modell, das ich gemacht habe; das dritte wurde an Herrn Professor Lenard in Kiel geliefert, und gegenwärtig wird eins gebaut für Herrn Professor Röntgen in München.

Auf die Frage, ob diese Funken als lebensgefährlich zu betrachten sind?

Herr Mechaniker Klingelfuss: Diese Funken sind weniger gefährlich als schmerzhaft; mir ist selbst einmal ein Funken auf die Schulter ge-

sprungen. Die Gefährlichkeit hängt bekanntlich von der Stromstärke ab. Man weiss, dass bei einer Stromdichte von 20 Milli-Amp/qm eine Zersetzung der Blutflüssigkeit stattfindet, die den Tod verursacht.

Erster Vorsitzender: Wünscht noch jemand das Wort? (Verneinung.) Dann lassen Sie uns in der Tagesordnung weiter gehen. Ich hatte ursprünglich gemeint, noch etwas einschalten zu können, nämlich die Demonstration des Herrn Heraeus, aber ich glaube, es ist besser, dass dieselbe zuletzt kommt und wir jetzt unser Programm durcharbeiten. Ich möchte also Herrn Professor Dr. Elbs bitten, zu seinem Vortrage zu schreiten.

Herr Prof. Dr. K. Elbs-Giessen:

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION VON KETONEN.

Bei der Reduktion von Ketonen mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen im allgemeinen die entsprechenden sekundären Alkohole, mit Zinkstaub und Eisessig die Pinakone. Eingehende Versuche von K. Elbs und K. Schmitz (Journ. pr. Chem. **51**, 591) ergaben die Gesetzmässigkeit, dass durch Eisessig und Zinkstaub Ketone, welche zwei aromatische Reste an der CO-Gruppe gebunden enthalten, leicht und rasch, solche mit einem unmittelbar gebundenen aromatischen Rest schwerer und langsam, alle anderen Ketone gar nicht reduziert werden. Hieran schlossen sich später Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion von Ketonen. Das Verhalten in alkalischer und in essigsaurer Lösung mit Kathoden aus Platin, Kupfer und Zink bot nichts Bemerkenswertes, wohl aber das in schwach alkalischer und schwach schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden. Als Anoden dienten in allen Fällen Bleiplatten, als Kathoden gelochte Bleiblechcylinder, als Anodenflüssigkeit Sodalösung oder zehnprozentige Schwefelsäure, als Kathodenflüssigkeit mehr oder minder verdünnter Weingeist zur Lösung des Ketones, versetzt mit 2% Natriumacetat oder 1% Schwefelsäure. Die Kathodenstromdichten schwankten zwischen 0,5 bis 1,5 Amp. auf 1 qdm, die Temperaturen zwischen 50° bis 90°.

Die Reduktionswirkung ist stärker als bei einer Mischung aus Eisessig und Zinkstaub, denn sie beschränkt sich nicht auf aromatische Ketone.

In schwach alkalischer Lösung liefern fette und fettaromatische Ketone Gemische von Alkohol und Pinakon, rein aromatische Ketone in vorzüglicher Ausbeute sekundäre Alkohole; in schwach schwefelsaurer Lösung entstehen aus fetten und fettaromatischen Ketonen Gemische aus Alkohol und Pinakon, aus rein aromatischen Pinakone neben wenig Alkohol; leicht veränderliche Pinakone, wie beispielsweise Benzpinakon, werden dabei in β-Pinakoline verwandelt.

Die elektrochemische Reduktion in schwach alkalischer Lösung ist für das Benzhydrol $C_6H_5 \cdot CH\,(OH) \cdot C_6H_5$ und seine Homologen ein ausgezeichnetes Darstellungsverfahren; in schwach schwefelsaurer Lösung lassen sich manche Pinakone bequemer als auf dem bisherigen Wege gewinnen.

Als Beleg hierfür mag die Thatsache gelten, dass die Firma E. Merck inzwischen die elektrochemische Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton unter den obigen ähnlichen Bedingungen hat patentieren lassen (D. R.-P. Nr. 113719).

(Beifall).

Der erste Vorsitzende eröffnet die Debatte.

Herr Prof. Willgerodt: Ich möchte mir die Frage erlauben, ob die Ausbeuten gut sind.

Herr Professor Dr. Elbs: Ich gewann bis zu 90% Reinprodukt.

Erster Vorsitzender: Da niemand mehr das Wort verlangt, möchte ich Herrn Professor Elbs bitten, die Sammlung dem Hofmann-Hause einzuverleiben. — Ich gehe jetzt weiter und bitte Herrn Riesenfeld, seinen Vortrag zu halten.

Herr E. H. Riesenfeld-Göttingen:



ÜBER ELEKTROLYTISCHE ERSCHEINUNGEN AN DER GRENZFLÄCHE ZWEIER LÖSUNGSMITTEL.

Meine Herren! Der Uebertritt der Elektrizität aus der Flüssigkeit zur Elektrode erfolgt, wie bekannt, in der Weise, dass dasjenige Ion, welches den Elektrizitätstransport in der Flüssigkeit vermittelt, an der Elektrode abgeschieden wird. Nicht untersucht ist dagegen bisher die Frage: Was geschieht, wenn in einem Leiter 2. Klasse der Elektrolyt von einem Lösungsmittel in ein anderes übergeht? Herr Professor Nernst wies mich auf die Untersuchung dieser Erscheinung hin und gab die leitenden Gesichtspunkte zur Lösung der Frage. Wenn das nämliche Ion die Elektrizität von der Anode zur Kathode überleitet, so wird es durch das Medium, in dem es gelöst ist, in seiner Beweglichkeit beeinflusst werden. Weil nun an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel das sich durch die Flüssigkeit hindurchbewegende Ion sprungweise seine Beweglichkeit ändert — und zwar wahrscheinlich Anion und Kation in verschiedener Weise, so ist vorauszusehen, dass an dieser Grenzfläche ganz spezifische Erscheinungen auftreten werden.

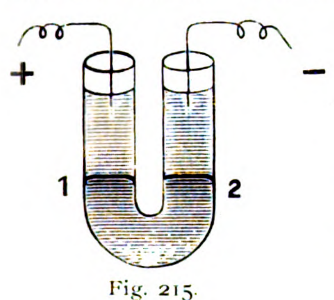


Fig. 215.

Experimentell lässt sich das etwa in folgender Weise verwirklichen. Füllt man in das untere Ende eines U-Rohres (Fig. 215) ein Lösungsmittel, etwa Phenol, das mit einem zweiten Lösungsmittel, z. B. Wasser, überschichtet ist, verteilt zwischen beiden einen Elektrolyten, beispielsweise KJ, so dass im System Gleichgewicht herrscht, und taucht in die mit Wasser gefüllten Schenkel des U-Rohres zwei Platinelektroden, die mit einer Starkstrombatterie verbunden sind, so wird ein elektrischer Strom etwa von rechts nach links das U-Rohr passieren.

Im Innern der Lösungsmittel kann durch Ionenwanderung keinerlei Konzentrationsänderung erfolgen, da in jedem Moment ebensoviel Ionen in ein Querschnittselement hinein-, wie aus demselben herauswandern. Anders an den Grenzflächen der Lösungsmittel. Nennt man die Ueberführungszahl des Elektrolyten in Bezug auf das Kation, also in unserem Falle das $K^{\cdot}$-Ion, in dem einen Lösungsmittel (z. B. dem Wasser) n_1, in dem anderen (also dem Phenol) n_2, und schickt während einer gewissen Zeit $1\ F = 96540$ Coulombs durch das U-Rohr, so wird an der Grenzfläche *1*

hinzuwandern . . n_1 g Mol $K^{\cdot}$,
" . . $(1-n_2)$ " " J',
fortwandern . . n_2 " " $K^{\cdot}$,
" . . $(1-n_1)$ " " J',
also bleiben . . (n_1-n_2) g Mol $K^{\cdot}$,
" " . . (n_1-n_2) " " J',
mithin . . . . (n_1-n_2) g Mol KJ

an der Grenzfläche *1*. Die nämliche Rechnung, für die Grenzfläche *2* angestellt, ergiebt:

Es wandern hinzu n_2 g Mol $K^{\cdot}$,
" " " $(1-n_1)$ " " J'.
" " fort n_1 " " $K^{\cdot}$,
" " " $(1-n_2)$ " " J'.

Durch Addition findet man auch hier die an der Grenzfläche *2* verbleibende Menge, nämlich (n_2-n_1) g Mol KJ. Es wird also an der einen Grenzfläche eine Konzentrationsvermehrung eintreten, die gerade so gross ist, wie die Konzentrationsabnahme an der zweiten Grenzfläche. An welcher der beiden Grenzflächen aber der Konzentrationszuwachs, und an welcher die Konzentrationsverminderung eintritt, das hängt allein von der relativen Grösse der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in beiden Lösungsmitteln ab. Anderseits genügt schon die Beobachtung des Sinnes der Konzentrationsänderung an einer der Grenzflächen, um daraus auf das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten in beiden Lösungsmitteln einen Schluss ziehen zu können.

Ich möchte hier einen Versuch ansetzen, der die soeben besprochenen Erscheinungen zu demonstrieren geeignet ist. Ich habe einen gefärbten Elektrolyten KJ_3 (eine an J_2 gesättigte KJ-Lösung) zwischen Phenol und Wasser verteilt. Nach Stromschluss werden Sie beobachten, wie auf der einen Seite die dunkle Färbung aus der Grenzfläche herausquillt und besonders im weniger intensiv gefärbten Wasser gut sichtbar wird, bald darauf bemerken Sie an der anderen Grenzfläche — naturgemäss am deutlichsten in der stärker gefärbten Phenolschicht —

eine allmähliche Aufhellung, die freilich viel weniger leicht zu entdecken ist als die Konzentrationsvermehrung.

Bei Verwendung eines gefärbten Elektrolyten kann man sich, wie Sie jetzt schon erkennen, durch den blossen Augenschein von der Konzentrationszunahme, resp. -Abnahme an den Grenzflächen überzeugen. Benutzt man ein schwerlösliches Salz, z. B. Gips, als Elektrolyt, so kann man sogar eine direkte Abscheidung des Elektrolyten an den Grenzflächen beobachten, doch ist dieses Phänomen diffiziler zu beobachten, und eignet sich daher weniger zur Vorführung vor einem grösseren Auditorium. Ich habe auf diese Weise bei einer ganzen Reihe von Elektrolyten Konzentrationsänderungen an den Grenzflächen beobachtet, und zwar zeigten, z. B. Kaliumbichromat, Ferrirhodanid, *o*-Nitrophenol eine Konzentrationszunahme an der Anoden- und eine Konzentrationsabnahme an der Kathodenseite, woraus zu schliessen ist, dass in diesen Fällen n_1 die Ueberführungszahl im Wasser grösser ist als n_2 die Ueberführungszahl im Phenol. Während anderseits bei KJ_3 (was ich hier zeige) Benzopurpurin u. a. eine Konzentrationszunahme an der Anodenseite und eine Konzentrationsabnahme an der Kathodenseite auftrat, was darauf hinweist, dass in diesen Fällen n_2 die Ueberführungszahl im Phenol grösser ist, als n_1 die Ueberführungszahl im Wasser.

Phenol eignet sich deshalb besonders als zweites Lösungsmittel, weil es von allen von mir untersuchten, mit Wasser nicht völlig mischbaren Lösungsmitteln nächst Furfurol den geringsten Widerstand hat. Dennoch zeigt die kleine Phenolsäule von 1 bis 2 cm in dem Röhrchen von etwa 1 cm Durchmesser einen Widerstand von etwa 60000 Ohm, so dass ich bei der hier zur Verfügung stehenden Spannung von 240 Volt einen Strom von 4 Milli-Amp. habe.

Man kann die Grösse der Konzentrationsänderung auch quantitativ berechnen.

Herr Professor Nernst machte darauf aufmerksam, dass das Konzentrationsverhältnis in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche durch den Verteilungssatz bestimmt ist. Anderseits ist bei konstanter Stromstärke die in der Zeiteinheit zur Grenzfläche hinzu-, oder von ihr fortgeführte Menge des Elektrolyten konstant. Diese beiden Ansätze geben die Grenzbedingungen zur Integration der Fickschen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

die man für jedes der beiden Lösungsmittel aufstellen kann. Ist das Verteilungsverhältnis linear, so ist die Integration streng durchführbar[1]). Die Lösung giebt über die in jedem Querschnitt des Flüssigkeitscylinders zu jeder Zeit herrschende Konzentration Aufschluss.

Das gewonnene Resultat lässt sich leicht graphisch darstellen. Trägt man von der Grenzfläche der beiden Lösungsmittel, dem o-Punkt des Koordinatensystems, die Entfernung von der Grenzfläche in beiden nach rechts und links als Abscisse auf, und die Konzentration des Elektrolyten als Ordinate, so erhält man folgendes Kurvenbild (Fig. 216), in dem jeder einzelne Kurvenzug die Konzentrationsverteilung in einem bestimmten Zeitpunkt darstellt. Wir sehen, dass die Konzentration der Grenzfläche mit der Zeit zunimmt, und zwar, wie die Ausführung der Rechnung ergiebt, der Quadratwurzel aus der Zeit proportional.

Nimmt man an Stelle der Konzentration die durch den Querschnitt in der Zeiteinheit hindurchdiffundierenden Mengen als Ordinate, so zeigt sich das Bild Fig. 217.

Hierbei giebt ein jeder Kurvenzug für einen bestimmten Zeitpunkt die durch jeden Querschnitt hindurchdiffundierende Menge.

Wir erkennen darin unmittelbar das wichtige Resultat, dass die von der Grenzfläche nach beiden Seiten fortdiffundierenden Mengen von der Zeit unabhängig sind. Ihr Verhältnis ist

$$\frac{m_1}{m_2} = k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}},$$

worin m_1 und m_2 die in Lösungsmittel 1, resp. 2 hineindiffundierenden Mengen, D_1 und D_2 die Diffusionskoëffizenten in beiden Lösungsmitteln und k den Verteilungskoëffizienten des Elektrolyten zwischen beiden bedeutet.

Ist $k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gross gegen 1, so tritt eine ausserordentliche Vereinfachung ein. Es wird in diesem Falle m_2 sehr klein gegen m_1, und

1) W. Nernst und E. H. Riesenfeld, Göttinger Nachrichten 1901, Heft 1.

man kann m_2, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, gänzlich vernachlässigen. Die gesamte, an der Grenzfläche auftretende Konzentrationsänderung wird dann so gut wie quantitativ in das eine Lösungsmittel hineindiffundieren.

Dieser einfache Fall ist z. B. gut realisiert, wenn sich KJ zwischen Wasser und Phenol verteilt, denn dann ist k etwa 12 und $\frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_2}}$ wird etwa 3. In diesem Falle diffundiert also mehr als 97 % der gesamten Konzentrationsänderung in die wässerige Schicht. Mit einiger Vernachlässigung können wir daher sagen, die gesamte an der Grenzfläche auftretende Konzentrationsänderung wird in die wässerige Schicht hineingehen und also auch dort sich analytisch nachweisen lassen.

Wie wir oben berechneten, beträgt die durch einen Stromdurchgang von 96540 Coulombs bewirkte Konzentrationszunahme an der der Kathode benachbarten Trennungsfläche $(n_2 - n_1)$ g-Aequivalente. An der Kathode selbst findet unter diesen Umständen eine Konzentrationsabnahme von $(1 - n_1)$ g-Aequivalenten statt. Trennt man daher nach Stromdurchgang die wässerige Kathodenlösung vom Phenol, so wird als gesamte Konzentrationsänderung der Kathodenlösung eine Abnahme von $(1 - n_2)$ g-Aequivalenten resultieren. Wir können also auf diese Weise durch Bestimmung der Konzentrationsänderung der die Kathode umspülenden wässerigen Lösung unmittelbar die Ueberführungszahl des KJ im Phenol bestimmen.

Waren die theoretischen Erwägungen richtig, so musste die experimentell gefundene Ueberführungszahl bei weitgehender Aenderung der Versuchsbedingungen stets denselben Wert ergeben.

Ich variierte erstens die Konzentration des KJ von 0,029 n bis zu 0,13 n im Wasser und fand 0,208; 0,193; 0,182.

Ich veränderte zweitens die Schichtlänge von 3 bis 10 cm und fand 0,181; 0,198; 0,185.

Ich modifizierte drittens die Dauer der Elektrolyse und die Stromstärke, indem ich die nämlichen Ampèresekunden in 2 bis 4 Stunden durch die Zelle schickte, und fand 0,170; 0,193; 0,180.

Hierin geben die Zahlen $(1 - n_2)$, d. h. die

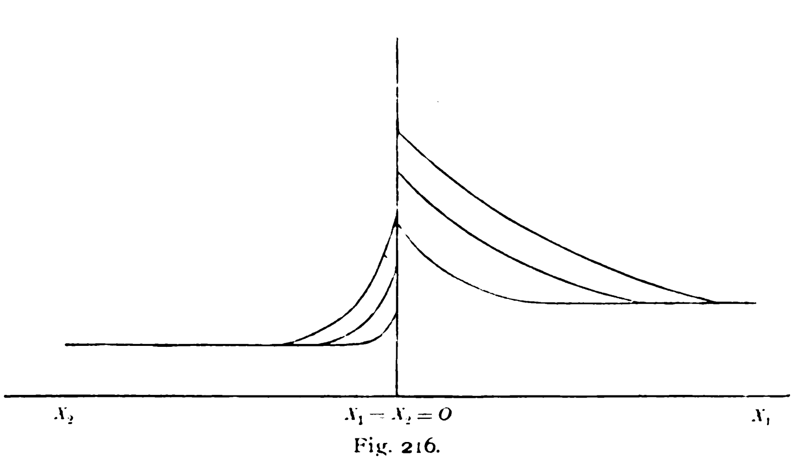


Fig. 216.

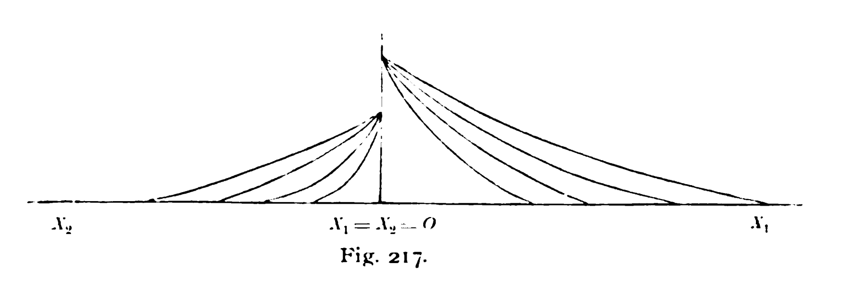


Fig. 217.

Ueberführungszahl im Phenol in Bezug auf das Anion. Die Werte schwanken unregelmässig um einen Mittelwert: 0,19. Die erheblichen Abweichungen rühren daher, dass es sich um die Bestimmung relativ kleiner Konzentrationsänderungen handelt, und dass zu den bekannten Schwierigkeiten bei Ermittelung von Ueberführungszahlen noch hinzukommt, dass, wie oben ausgeführt, ein wenn auch nur kleiner Bruchteil der gesamten Salzmenge ins Phenol hineindiffundiert.

Immerhin kann $1 - 0,19 = 0,81$ als Ueberführungszahl des KJ im Phenol bis auf weiteres als hinlänglich sichergestellt betrachtet werden. (Beifall).

Erster Vorsitzender: Meldet sich jemand zum Wort?

(Es folgt eine lebhafte Diskussion hierüber, an der sich besonders Herr Professor Dr. Nernst, Herr Dr. Coehn und Herr Professor Dr. Abegg beteiligen.)

Erster Vorsitzender: Ich gehe nun in der Tagesordnung weiter und bitte nunmehr Herrn Dr. Crotogino, das Wort zu ergreifen.

Herr Dr. Crotogino-Clausthal:

ÜBER ALKYLAMMONIUM-AMALGAME.

Schon seit langer Zeit ist das Ammoniumamalgam bekannt, das aus Ammonsalzlösungen mit Natriumamalgam oder durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode entsteht. Dasselbe ist von einer Reihe von Forschern chemisch und physikalisch untersucht worden. Dagegen sind die Amalgame substituierter Ammoniumbasen meines Wissens erst einmal bearbeitet worden, und zwar von Le Blanc[1]; dieser elektrolysierte die Lösungen der Salze von Mono- bis Tetramethylammonium und von Mono- bis Triäthylammonium mit Quecksilberkathoden und mass die dabei auftretenden Polarisationen. Es ergab sich aus diesen Messungen mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit die Existenz der gesuchten Amalgame.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, einerseits einiges über das chemische Verhalten dieser Amalgame zu erfahren und zweitens zu untersuchen, ob die Fähigkeit, solche Amalgame zu bilden, auch noch andern Basen zukommt.

Das Ammoniumamalgam zerfällt bekanntlich in der Weise, dass sich das im Quecksilber gelöste Ammonium in Ammoniak und Wasserstoff spaltet. Entsprechend kann man einen Zerfall des Methylammoniums in Methylamin, des Dimethylammoniums in Dimethylamin und Wasserstoff u. s. w. erwarten. Es ist jedoch noch eine zweite formale Möglichkeit vorhanden, nämlich, dass ein substituiertes Ammonium statt Wasserstoff eine Alkylgruppe abspaltet.

Zur Ausführung der Versuche hierüber wählte ich, nach Verwerfung mehrerer anderer Anordnungen, einen Apparat, der einem von Nernst veröffentlichten Vorlesungsversuch nachgebildet war[2]). Als Kathode dient bei dieser Anordnung ein aus einer feinen Oeffnung austretender Quecksilberstrahl. Das abfliessende Quecksilber führt das entstehende Amalgam mit sich und giebt die Zersetzungsprodukte desselben in einem geeigneten zweiten Gefäss ab, das z. B. mit Salzsäure gefüllt ist. Um eine Oxydation der Base an der Anode zu vermeiden und doch ohne Diaphragma arbeiten zu können, benutzte ich die oxalsauren Salze, bei denen nur das leicht oxydierbare Anion angegriffen wird.

Bei der Elektrolyse von Mono- und Dimethylammonium erhält man reichlich Amalgam, das sich durch Gasentwicklung aus dem abfliessenden Quecksilber bemerkbar macht. Das Methylammonium liefert dabei lediglich Methylamin und kein Ammoniak, was durch die Löslichkeit des mit Salzsäure entstehenden Chlorides in Alkohol, die Carbylaminreaktion, und durch Analyse des Chloroplatinates nachgewiesen wurde. Dagegen lieferte Dimethylammonium kein Dimethylamin, sondern lediglich Monomethylamin, das durch die Unlöslichkeit des Chlorides in Chloroform, die Carbylaminreaktion und Analyse nachgewiesen wurde. Es geht daraus hervor, dass das Dimethylammonium beim Zerfall seines Amalgams nicht Wasserstoff, sondern nur Methyl abspaltet, so dass die Gleichung für den Zerfall lauten muss:

$$2\,NH_2\,(CH_3)_2 = 2\,NH_2\,CH_3 + (CH_3)_2.$$

Tri- und Tetramethylammonium geben keine sichtbaren Amalgame, das Quecksilber führt von der Base nichts mit. Es erhellt aus diesen Ergebnissen, dass man durch Elektrolyse eines Gemisches der Methylaminbasen in der angegebenen Weise eine Abscheidung des Mono- und Dimethylamins, beide als Monomethylamin bewirken kann, während die Tri- und Tetramethylammoniumsalze unverändert zurückblieben.

Bei der Elektrolyse des Aethylamins entsteht ein Amalgam, das lediglich wieder Aethylamin liefert. Das Diäthylamin liefert zwar bei Anwendung sehr hoher Stromdichten Spuren von Amalgam; doch war dies nicht ausreichend, um eine chemische Untersuchung der Zersetzungsprodukte vorzunehmen. Es erscheint auch denkbar, dass diese sehr geringe Amalgambildung von geringen Beimengungen von Monäthylamin herrührt.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, S. 467.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, S. 308.

Ebenso erhielt ich mit Aethylendiamin ein Amalgam, während Diäthylendiamin nicht vom Quecksilber aufgenommen wird. Das Aethylendiammonium-Amalgam liefert beim Zerfall wieder Aethylendiamin. Man kann also auch das Aethylamin und das Aethylendiamin durch Amalgambildung von ihren Homologen trennen.

Ausserdem habe ich mit Hydrazin ein Amalgam erhalten. Dieses, durch Elektrolyse von Hydrazinsulfat gewonnen, hat dadurch besonderes Interesse, dass es beim Zerfall bei Gegenwart von Wasser wieder Hydrazinverbindungen liefert. Es ist also in dem Quecksilber das dem Ammonium entsprechende Diammonium vorhanden. Leider war ich durch Mangel an Zeit verhindert, zu untersuchen, ob die ein- und die zweibasischen Hydrazinsalze sich verschieden verhalten. Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, dass sich unter den trocknen Zersetzungsprodukten des Diammoniumamalgams unter geeigneten Bedingungen das dem Ammoniak entsprechende Diamin auffinden lässt.

Die Versuche, Amalgame von Guanidin und Hydroxylamin herzustellen, waren ohne Erfolg; das Hydroxylamin wird offenbar an der Kathode sofort reduziert. Beim Zusammenbringen einer Hydroxylaminchlorid-Lösung mit Natriumamalgam tritt heftige Gasentwicklung unter starker Erwärmung auf.

Die verschiedenen substituierten Ammoniumamalgame lassen sich leicht durch Zusammenbringen der betreffenden Salzlösungen mit Natriumamalgam demonstrieren.

(Beifall.)

Erster Vorsitzender: Ich habe doch richtig verstanden, Sie stellen aus Dimethylaminsalz das Amalgam her, und das Amalgam spaltet sich und giebt Methylamin unter Bildung von etwas Aethan. Das scheint mir sehr sonderbar. Ist nun die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dieses Dimethylamin Methylamin enthält? Haben Sie bedeutende Ausbeute bekommen?

Herr Dr. Crotogino: Ja; die Ausbeute hängt natürlich von der Dauer der Elektrolyse ab.

Erster Vorsitzender: Bis wie hoch sind Sie in der Ausbeute gekommen?

Herr Dr. Crotogino: Ich habe etwa 30% aus der Elektrolyse bekommen.

Erster Vorsitzender: Kollege Elbs ist vielleicht im stande, uns noch weiteren Aufschluss zu geben.

Herr Professor Dr. Elbs: In den letzten sechs Jahren habe ich nicht mehr mit dem Dimethylamin gearbeitet und kann daher nicht sagen, ob es jetzt besser geworden ist. Früher waren immer einige Prozente Methylamin darin.

Erster Vorsitzender: Aber zehnprozentige Ausbeute halte ich für ausgeschlossen.

Herr Professor Dr. Kiliani: Ich möchte fragen, ob die Bildung von Aethan experimentell sicher bewiesen ist. Es giebt in diesem Falle doch noch andere Möglichkeiten.

Herr Dr. Crotogino: Die Bildung von Aethan ist nicht sicher bewiesen.

Herr Professor Dr. Elbs: Ich habe früher einmal probiert, ob aromatische Amine und quaternäre Ammoniumverbindungen Amalgam liefern, und habe dabei kein Resultat bekommen, nun erklärt sich das durch den Versuch von Dr. Crotogino. Er hat bei einfachen Aminen Amalgam bekommen, bei komplizierten nicht.

Ich habe nachträglich gefunden, dass Ende der sechziger Jahre von Babo den Versuch angestellt hat, aus Chininbasen Amalgame zu erhalten, aber dabei nichts gewonnen hat, und dies ist jetzt erklärlich.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Das hat schon Berzelius versucht.

Erster Vorsitzender: Dann ist nun Punkt 4 an der Reihe, und ich bitte Herrn Dr. Cohen, das Wort zu ergreifen.

Herr Privatdozent Dr. Cohen:

ÜBER BESTIMMUNG DER THEORETISCHEN LÖSUNGSWÄRME AUF ELEKTROCHEMISCHEM WEGE[1].

An der Diskussion beteiligen sich Herr Geheimrat Ostwald und Herr Professor Nernst.

(Fortsetzung folgt.)

1) Das Manuskript ging zwischen Amsterdam und Breslau verloren. Ausführliche Veröffentlichung folgt in Ostw. Zeitschr. Anm. d. Red.



REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Messung hoher Temperaturen mittels des Spektralapparates. W. Hempel. Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 237—243. Da die Temperaturmessung für elektrometallurgische Zwecke von Wichtigkeit ist, so sei hier auf diese Messmethode hingewiesen, die ja prinzipiell nichts Neues bietet, aber deren Durcharbeitung den Verfasser zur Konstruktion eines brauchbaren Spektralpyrometers geführt hat. Verfasser misst die Länge des Spektrums, das bei 700° im roten Teil zuerst sichtbar wird und sich mit wachsender Temperatur mehr und mehr nach dem Blau hin ausdehnt. Vergleiche mit dem Chatelier zeigten eine Messungsgenauigkeit von etwa 50°. Bis zur Temperatur des Glühlichtes ist ein einfacher Spektralapparat brauchbar. Für höhere Temperatur, z. B. des Lichtbogens, benutzt Verfasser einen mit einem Baryumplatincyanür-Schirm versehenen Apparat, auf dem auch die ultravioletten Strahlen noch zu sehen sind. Die Apparate werden von Schmidt & Haensch geliefert. H. D.

ELEKTROTHERMISCHE VORRICHTUNGEN.

Der A.-G. für Treber-Trocknung ist (D. R.-P. Nr. 115742) ein Verfahren zur **elektrischen Erhitzung schwer schmelzbarer Substanzen** patentiert worden. Das durch einen Fülltrichter (siehe die schematische Darstellung

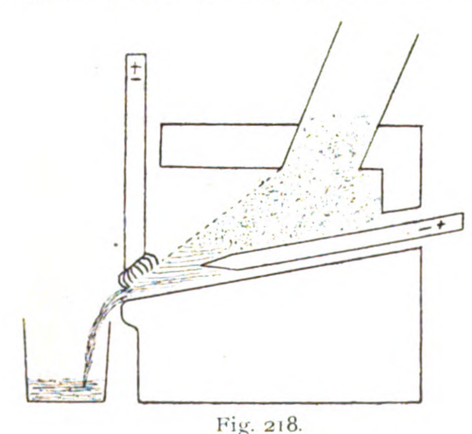


Fig. 218.

Fig. 218) eingebrachte Material wird vor seinem Eintritt in die Lichtbogenzone einer sich allmählich steigernden Widerstandserhitzung ausgesetzt, indem man die Stromdichte innerhalb der dem Lichtbogen zuzuführenden Beschickung dadurch steigert, dass man den Querschnitt derselben um so mehr verkleinert, je mehr sie sich dem Lichtbogen nähert.

Aus der Fig. 218 ist die Wirkungsweise des Ofens ohne weiteres zu ersehen. Wo es sich darum handelt, in kontinuierlichem Betriebe Substanzen allmählich zu erhitzen und nur kurze Zeit der Temperatur des Lichtbogens auszusetzen, um sie dann sofort aus dessen Bereich zu entfernen, wird der Ofen vorteilhaft verwandt werden können. — Wertvoll ist, soweit sich ersehen lässt, auch der Umstand, dass die eine Elektrode gänzlich dem Bereiche des Schmelzgutes entzogen ist und durch anbackende Teile nicht verunreinigt werden kann. Sie bleibt also stets leicht beweglich, und das erleichtert die scharfe Einstellung auf eine bestimmte Stromstärke. —y.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Zu der Mitteilung von W. Löb (diese Zeitschr. **6**, 441, Elektrolytische Darstellung indulinartiger Farbstoffe) ist aus seinem D. R.-P. Nr. 116336 folgendes nachzutragen: Durch Zusatz von Formaldehyd (D. R.-P. Nr. 99312 und 100610, diese Zeitschrift **5**, 425) oder Benzaldehyd (Nr. 96564) ist es bereits gelungen, die Hydroxylaminphase bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern festzuhalten. Löb benutzt eine analoge Methode zur **Darstellung neuer Farbstoffe**, die Aehnlichkeit mit den Indulinen und Nigrosinen haben, ohne jedoch mit ihnen identisch zu sein, indem er Nitrokörper bei Gegenwart aromatischer Basen in der Lösung ihrer salzsauren Salze bei gewöhnlicher Temperatur und hoher Stromdichte reduziert. Er erhält so mit Anilinlösung folgende Farbstoffe:

p-Nitrophenol → braun.
o-Nitrophenol → 1. blau,
2. bronzefarben.
m-Nitranilin → 1. bronzefarben,
2. graublau.
α-Nitronaphthalin → violett.
α_1-α_2-Nitronaphthol → dunkelviolett.
Nitroalizarin → schokoladenbraun.
4-Nitranilin 3-Sulfosäure → rotviolett.

Einige Eigenschaften dieser Farbstoffe, bezw. ihrer Leukoverbindungen werden beschrieben. —y.

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 6. März 1901 (23. 3. 01):

Müller, Akkumulator. Nr. 4680 von 1900.

Twynam, Direkte Erzeugung von Eisen und Stahl. Nr. 4896 von 1900.

Emmerson und Ward, Ofen zur Erzeugung von Calciumcarbid und dergl. Nr. 5319 von 1900.

Galvan, Konzentrationsapparat für Erze und dergl. Nr. 8072 von 1900.

Hemingway, Entzinnung von Weissblech. Nr. 8133 von 1900.

Woodward, Akkumulator. Nr. 11097 von 1900.

Rose, Halifax und Antrobus, Akkumulator. Nr. 1966 von 1901.

Am 13. März 1901 (30. 3. 01):

Francis, Erzkonzentrationsapparat. Nr. 2278 von 1900.

Lehfeldt, Elektrolytischer Elektricitätsmesser. Nr. 6499 von 1900.

Lange, Löten von Aluminium. Nr. 13644 von 1900.

Am 20. März 1901 (6. 4. 01):

Limb, Verfahren zur Herstellung von Carbiden u. s. w. Nr. 7282 von 1900.

Tribelhorn, Verfahren zur Herstellung von Sekundärbatterieen. Nr. 7372 von 1900.

Butler, Elektrische Batterieen. Nr. 8827 von 1900.

Bullier et Société des carbures métalliques, Verfahren zur metallurgischen Behandlung von Metallsulfiden und sulfidischen Erzen. Nr. 9046 von 1900.

Rose, Halifax und Antrobus, Akkumulator. Nr. 14924 von 1900.

Gates, Verfahren und Apparat zur Trennung para- und diamagnetischer Materialien. Nr. 20544 von 1900.

Voelker, Elektrischer Glasofen. Nr. 23903 von 1900.

Sudre und Thierry, Verarbeitung von Oxyden der Metalle und Nichtmetalle. Nr. 1491 von 1901.

Hermite und Cooper, Thermoelektrische Batterie. Nr. 2835 von 1901.

Am 27. März 1901 (13. 4. 01):

Spence, Spence und Shearer, Verfahren zur Herstellung von Natrium- und Kaliumchromaten und Bichromaten. Nr. 5057 von 1900.

Jungner, Negative Akkumulatorenelektrode. Nr. 7768 von 1900.

Abel (Société des piles électriques), Elektrolytischer Prozess für Zink- und andere Metallsalze mit löslichen Anoden. Nr. 9563 von 1900.

Abel (desgl.), Verfahren zur Depolarisation in galvanischen Batterieen durch Flüssigkeitscirkulation. Nr. 9647 von 1900.

Electrical Power Storage Co. Ltd., Herstellung von negativen Schwammbleiplatten für Sekundärbatterieen. Nr. 10511 von 1900.

A.-G. für Zinkindustrie, vorm. W. Grillo und Schröder, Apparat zur Herstellung von Schwefelsäure mit Katalysatoren. Nr. 17034 von 1900.

International Acheson Graphite Comp., Verfahren zur Herstellung von Graphit. Nr. 2116 von 1901.

Liddle (Globe Electric Comp.), Batterie-Elektrode. Nr. 3370 von 1901.

Am 3. April 1901 (20. 4. 01):

Thompson (Sperry), Akkumulator. Nr. 5569 von 1900.

Sperry, Akkumulator. Nr. 5751 von 1900.

Newton (National Electric Comp.), Elektrolytisches Verfahren und Apparat. Nr. 393 von 1901.

Jaubert, Darstellung von Superoxyden der Erdalkalien. Nr. 2504 von 1901.

Clancy und Marsland, Verfahren zur Extraktion von Zink, Blei, Silber, Gold und anderen Metallen aus sulfidischen Erzen. Nr. 4039 von 1901.

Am 11. April 1901 (27. 4. 01):

David, Elektrode für Akkumulatoren und Elektrolyse. Nr. 6244 von 1900.

Totten, Lötmittel für Aluminium. Nr. 3009 von 1901.

Thompson (Société Mangano-Electrique pour la purification des eaux et des boissons), Verfahren zur Reinigung von Getränken und Flüssigkeiten mittels Manganaten unter Einwirkung des elektrischen Stromes. Nr. 3313 von 1901.

Pickard und Evans, Füllmasse für Akkumulatorenplatten. Nr. 4509 von 1901.

Am 17. April 1901 (4. 5. 01):

Fraucke, Maschine zum Pastieren von Akkumulatoren. Nr. 6671 von 1900.

Strecker, Verfahren zur elektrolytischen Vorbereitung von Metallen und Legierungen für lithographische Zwecke. Nr. 6701 von 1900.

Johnson (Heraeus), Vereinigung von Aluminium mit Aluminium und anderen Metallen. Nr. 6735 von 1900.

Garassino, Akkumulatorenplatte für starke Entladeströme. Nr. 10375 von 1900.

Mackenzie, Batterie-Elektroden Nr. 10437 von 1900.

De Sales und Guengnon, Akkumulator. Nr. 19686 von 1900.

Rossi, Mac Naughton und Edmonds, Konzentrationsverfahren für Titanoxyde. Nr. 3582 von 1901.

Am 24. April 1901 (11. 5. 01):

Mors, Primärbatterie. Nr. 9781 von 1900.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Erteilt am 5. Februar 1901:

Blackman, Stomableitungen für Elektroden. Nr. 667421.

Chapman, Elektrolysator. Nr. 667498.

Frey, Erzkonzentrations- und Scheidungsapparat. Nr. 667514.

Am 12. Februar 1901:

Jacobs (Ampère Electro-Chemical Comp.), Silicium-Wasserstoffverbindung. Nr. 11888.



Am 19. Februar 1901:

Collins, Amalgamator. Nr. 668282 und 668283.

Stevens, Batteriekontakt. Nr. 668359.

Hewitt, Akkumulatorenplatte. Nr. 668517.

Muhle, Akkumulatorenplatte. Nr. 668295.

Stevens, Isolierstück für Batterie-Elektroden. Nr. 668284.

Placet, Akkumulator. Nr. 668356.

Reed, Batterie-Elektrode. Nr. 668215.

Rossi, Darstellung hochprozentiger Titanoxydgemische. Nr. 668266.

Am 26. Februar 1901:

Hicks, Amalgamator. Nr. 668643.

Barricks, Elektrischer Amalgamator. Nr. 669058.

Blake und Morscher, Apparat zur Trennung von Leitern und Nichtleitern. Nr. 668792.

Ribbe, Akkumulator. Nr. 668690.

Waring, Elektromagnetischer Erzscheider. Nr. 668940 und 668941.

Rouse, Apparat zur elektrolytischen Extraktion und Gewinnung von Silber und Gold aus ihren Erzen. Nr. 668842.

Francis, Erzkonzentrationsapparat. Nr. 668852.

Christensen, Erzkonzentrationsapparat. Nr. 668980.

Redding, Erzscheidungsapparat. Nr. 668742.

Bowker, Akkumulator. Nr. 668622.

Collins, Akkumulator. Nr. 669064.

De Rufz de Lavison, Primärbatterie. Nr. 668838.

Evanson und Shinn, Amalgamation von Zinkplatten. Nr. 669007.

Am 5. März 1901:

Van Denbergh, Darstellung von Phosphorsäuren. Nr. 669271.

Frasch, Elektrolytische Alkaligewinnung. Nr. 669441.

Maris, Amalgamator. Nr. 669422.

Hess, Shinn und Hering, Zweiflüssigkeitsbatterie. Nr. 11893.

Porter, Akkumulatorenplatte. Nr. 669487.

Heidel, Batterie-Elektrode. Nr. 669085.

Hobel, Akkumulatorenplatte. Nr. 669240.

Frasch, Elektrolytische Metallgewinnung. Nr. 669439. 669440 und 669442.

Porter, Akkumulator. Nr. 669486.

Guitermann, Zinkgewinnung aus Erzen. Nr. 669410.

Am 12. März 1901:

Bartholomew, Amalgamationsmaschine. Nr. 669911.

Tobin, Amalgamator. Nr. 669671.

Hargreaves, Chloratdarstellung. Nr. 669637.

Knauf, Elektrolytischer Apparat. Nr. 669752.

Hoepfner, Elektrolytische Metallextraktion. Nr. 669926.

Frasch, Darstellung von Nickelsalzen. Nr. 669899.

Hussey, Primärbatterie. Nr. 669834.

Am 19. März 1901:

Jungner, Masse für Akkumulatorenplatten. Nr. 670024.

Schwerin, Apparat zur elektro-endosmotischen Behandlung von Flüssigkeiten. Nr. 670350 und 670351.

Goodwin, Metallverzierung. Nr. 670277.

Kendall, Darstellung von Zinkoxyd und Zinknitrit. Nr. 670201.

Am 26. März 1901:

Storey, Akkumulator. Nr. 670648.

Borch und Hoiid, Behandlung von Calciumcarbid. Nr. 670607.

Sutton und Steele, Konzentrationsapparat für Leiter und Nichtleiter. Nr. 670441.

Gardiner, Akkumulator. Nr. 670774.

Fontaine, Primärbatterie. Nr. 670583.

Hadoway, Elektrischer Heizapparat. Nr. 670667.

Hess, Primärbatterie. Nr. 670877.

Entz, Akkumulator. Nr. 670474 und 670475.

Perry, Elektrisches Schweissverfahren. Nr. 670808.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 48. 30. Mai 1901. VII. Jahrgang.

VIII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

vom 17. bis 20. April 1901 in Freiburg i. B.

Erster Tag. 18. April, nachmittags.

(Fortsetzung.)

Erster Vorsitzender: Dann haben wir jetzt unsere letzte Aufgabe zu erledigen, nämlich den Vortrag des Herrn Professor Dr. Le Blanc.

Herr Prof. Dr. M. Le Blanc-Karlsruhe:

ÜBER DIAPHRAGMEN.

Auf der letzten Hauptversammlung in Zürich konnte ich Ihnen eine Anzahl grosser Diaphragmenplatten und Gefässe vorzeigen, deren Eigenschaften sie zur Elektrolyse saurer Lösungen und speziell zur Chromsäureregeneration vorzüglich geeignet machten. Die damals vorliegenden günstigen Erfahrungen sind in der Folgezeit nur bestätigt worden. Wenn nun auch diese Diaphragmenmasse bereits einen sehr niedrigen elektrischen Widerstand besitzt — in der Höchster Chromsäureanlage beträgt der durch sie bewirkte Spannungsverlust, wie ich damals angab, nur etwa 0,20 Volt [1]) —, so dass eine weitere Erniedrigung in derartigen Fällen keinen in Betracht kommenden Vorteil mehr bietet, so kann doch unter anderen Verhältnissen, falls man z. B. mit hohen Stromdichten zu arbeiten gezwungen ist, oder es sich mehr um eine mechanische Trennung der beiden Elektroden, bezw. der an den Elektroden entstehenden festen Reaktionsprodukte handelt, es wünschenswert sein, über Diaphragmen mit noch geringerem elektrischen Widerstand zu verfügen. Thatsächlich ist es gelungen, mit Hilfe des Chemikers der Firma Villeroy & Boch, Herrn Dr. Alic, eine säurebeständige Masse (II) zu finden, die unter sonst gleichen Umständen weniger als halb soviel Widerstand als die erste Masse (I) besitzt. Ihre Behandlung ist allerdings schwieriger, und so grosse Gefässe und Platten wie aus I lassen sich nicht formen. Immerhin kann ich Ihnen hier schon Platten von 60 × 38 cm und nur 4 bis 5 mm Dicke vorzeigen; auch ist die Bruchfestigkeit erheblich.

Um uns über den Widerstand der Masse zu orientieren, kitteten wir eine Platte in der Mitte eines Elektrolysiergefässes fest und füllten das Gefäss mit einem ziemlich schlechten Leiter, zehnprozentiger Schwefelsäure bei 20° bis 22°. Sodann tauchten wir Elektroden von gleicher Grösse wie das Diaphragma in einem bestimmten Abstand voneinander beide auf derselben Diaphragmenseite in die Flüssigkeit, massen bei bestimmter Stromdichte den Potentialabfall zwischen ihnen und brachten darauf die eine Elektrode auf die andere Diaphragmenseite, worauf unter sonst gleichen Verhältnissen wie vorhin die Messung des jetzigen Potentialabfalls erfolgte; die Differenz ergab den durch das Diaphragma verursachten Spannungsverlust bei der angewandten Stromdichte. So wurde gefunden, dass bei einer Stromdichte von 300 Ampère auf den Quadratmeter oder 0,03 Ampère auf den Quadratcentimeter durch eine 5 mm dicke Platte ein Potentialabfall von 0,17 Volt bewirkt wurde, während unter gleichen Verhältnissen die andere Masse einen Spannungsabfall von 0,40 Volt hervorrief. Ich will übrigens bemerken, dass, um einigermassen genaue Werte zu bekommen, die Platte eingedichtet sein muss. Nur wenn es sich darum handelt, Platten angenähert miteinander zu vergleichen, genügt ein Hereinstellen der Platte und ein Anpressen an die Wandungen der Nute.

Die neue Masse dürfte wohl ziemlich die Grenze darstellen, die man bei säurebeständigen, gebrannten Diaphragmen in Bezug auf geringen

1) Auf Seite 290 dieses Jahrgangs der Zeitschrift muss es in der Mitte der rechten Spalte statt 0,02 Amp., bezw. 200 Amp., heissen: 0,01 Amp., bezw. 100 Amp.

elektrischen Widerstand erreichen kann, wenn diese in grösseren Dimensionen mit erheblicher Festigkeit hergestellt werden sollen. Ihre chemische Zusammensetzung unterscheidet sich übrigens nur wenig von der der Masse I. Während I aus rund 75% SiO_2 und 25% Al_2O_3 besteht, sind bei II etwa 2% des Aluminiumoxyds durch Alkali ersetzt. Mehr unterscheidet sich schon die bekannte Pukallsche Masse in ihrer Zusammensetzung von diesen beiden. Die in Höchst analysierte enthielt nur 70 bis 71% SiO_2, 27 bis 28% Al_2O_3 und etwa 1,5% Alkali.

Was nun den elektrischen Widerstand dieser Pukallschen Masse anlangt, so zeigten Messungen an Platten, die vor einigen Jahren nach Höchst geliefert waren, dass er ziemlich in der Mitte der beiden Mettlacher Massen liegt. Neuerdings von Ehrhardt & Metzger, Darmstadt, bezogene Pukallsche Zellen zeigten jedoch etwa annähernd den gleichen Widerstand wie Mettlacher Masse I. Hierbei erhebt sich die Frage, ob etwa der Widerstand dieser Massen bei jedem Ofenbrand wechselt. Dies ist nach unsern Untersuchungen nicht der Fall oder jedenfalls ohne Bedeutung. Die von uns aus mindestens ein Dutzend Bränden untersuchten Proben von Mettlacher Masse I in Plattenform zeigten für technische Zwecke keinen in Betracht kommenden Unterschied.

Wie ich schon in meinem in Zürich gehaltenen Vortrag erwähnte, hatte ich bei den vielfältigen Versuchen, geeignete Diaphragmen herzustellen, die Beobachtung gemacht, dass Platten von gleichem elektrischen Widerstand sehr verschiedene Durchlässigkeit für Flüssigkeiten und gelöste Stoffe besitzen. Brachte man z. B. dreiprozentige Schwefelsäure auf beide Seiten des gut eingedichteten Diaphragmas und auf die eine Seite noch etwas Chromsäure, so liessen in derselben Zeit einzelne Platten bis zu 30 mal soviel Chromsäure passieren als andere von gleicher Grösse und von gleichem elektrischen Widerstand, bezw. Platten von geringerem elektrischen Widerstand zeigten viel geringere Durchlässigkeit.

Ferner war gefunden worden, dass man durch passende Behandlung diese grosse Durchlässigkeit erheblich vermindern konnte ohne in Betracht kommende Erhöhung des elektrischen Widerstandes, indem man die Platte in Wasserglaslösung von bestimmter Konzentration, der noch ein anderes, im Wasser lösliches Salz beigemischt war, brachte, sie sich vollsaugen liess, sie trocknete und dann in eine Säure stellte.

Auf den ersten Blick erscheint dies merkwürdig, und man ist eher geneigt, anzunehmen, dass elektrischer Widerstand und Durchlässigkeit in einem umgekehrten Proportionalitätsverhältnis stehen. Um bezüglich dieser Verhältnisse noch weitere Erfahrungen zu sammeln, wurden nachstehende Versuche und Vergleiche mit den besten Massen, mit Mettlacher Masse I und II und mit Pukallscher Masse angestellt, deren Genauigkeit zur allgemeinen Orientierung genügen dürfte.

Von den drei Massen wurden Cylinder von möglichst gleicher Höhe, gleichem Durchmesser und gleicher Wandstärke ausgewählt und je zwei zur Untersuchung benutzt. Die Höhe betrug im Mittel 154 mm (152,5 bis 155,5), der äussere Durchmesser 69 mm (68 bis 69,5), die Wandstärke schwankte auch bei den einzelnen Cylindern, wenn sie an verschiedenen Stellen gemessen wurde, nicht unbeträchtlich, in einem extremen Fall zwischen 3,4 und 5,8 mm. Bei weitem die meisten der gemessenen Werte lagen zwischen 4 und 5,5 mm.

Mit diesen sechs Cylindern wurden nun zuerst Diffusionsversuche angestellt. Sie wurden alle bis zum gleichen Niveau mit fünfprozentiger (5 g in 100 ccm) $NaCl$-Lösung (etwa 350 ccm) gefüllt und jeder auf einem gläsernen Dreifuss in ein Gefäss, das etwa 3200 ccm reines Wasser enthielt, gestellt. Das Niveau in beiden Gefässen wurde gleich gemacht, das Verdunsten des Wassers durch übergelegte Glasplatten verhütet und das Ganze in einem ruhigen Zimmer mit einigermassen konstanter Temperatur sich selbst überlassen. Nach 46 Stunden waren in dem äussern Gefäss im Liter enthalten:

	Bei Mettlacher Masse II	Mettlacher Masse I	Pukallscher Masse
Cylinder *a*	3,69 g,	2,10 g,	1,76 g $NaCl$,
„ *b*	3,72 „	1,79 „	1,69 „ $NaCl$.

Eigentümlicherweise war in beiden Mettlacher Cylindern das Niveau schliesslich um 10 bis 15 mm, in dem Pukallschen nur um etwa 2 mm gesunken. Stellte man bei den Mettlacher Cylindern schon am Anfang das

Niveau im Cylinder um etwa 12 bis 15 mm tiefer, so ergab sich bei den Diffusionsversuchen gegenüber denen bei gleichem Niveau folgendes:

	Masse I	Ungleiches Niveau	Gleiches Niveau
Nach 23,5 Stunden	Cylinder *a*	1,12 g	1,21 g,
	„ *b*	0,91 „	0,95 „
	Masse II	Ungleiches Niveau	Gleiches Niveau
Nach 22 Stunden	—	1,90 g	2,23 g.

Einige andere Versuche ergaben übereinstimmende Resultate.

Im grossen ganzen können wir sagen, dass die beiden Cylinder aus Pukallscher und Mettlacher Masse I nahe gleiche Durchlässigkeit zeigen, während Masse II erheblich durchlässiger ist.

Es war nun weiterhin von Interesse, das Verhältnis zu messen, in dem die elektrischen Widerstände der einzelnen Cylinder zu einander stehen. Dies Verhältnis kann man mit genügender Genauigkeit mit Hilfe der Kohlrauschschen Methode ermitteln, indem man zwei konzentrische, unten und oben offene Bleicylinder als Elektroden nimmt, sie in ein Becherglas stellt, dieses bis zum oberen Rand der Cylinder mit einem Elektrolyten füllt — wir verwandten $^1/_{100}$ n. H_2SO_4, deren Widerstand nicht zu gering ist, — und nach Bestimmung des Widerstandes die zu untersuchende Zelle zwischen die beiden Elektroden bringt. Der innere Cylinder befindet sich jetzt in der Zelle, letztere ragt etwas aus der Flüssigkeit heraus, deren Niveau unverändert gehalten wird. Die Diaphragmenzelle muss genügend lange Zeit in demselben Elektrolyten gestanden haben, um mit ihm völlig durchtränkt zu sein. Die zweite Widerstandsbestimmung giebt nach Abzug der ersten den Widerstand des Diaphragmas.

Da es sich nur um Vergleiche handelte und die Zellen in demselben Gefäss mit $^1/_{100}$ n. H_2SO_4 standen und die Messungen schnell hintereinander ausgeführt wurden, brauchte auf die Temperatur nicht geachtet zu werden. Zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Messungen stimmten gut miteinander überein, auch das Minimum im Telephon war gut wahrnehmbar, wenn die Bleielektroden gereinigt waren. Setzen wir den Widerstand der Mettlacher Masse II = 1 (beide Cylinder hatten gleichen Widerstand), so erhalten wir folgendes Bild:

	Mettlacher Masse II	Mettlacher Masse I	Pukallsche Masse
Cylinder *a*	1	3,14	4,09,
„ *b*	1	4,19	3,96.

Es darf ohne weiteres als erlaubt angesehen werden, diese für $^1/_{100}$ n. H_2SO_4 ermittelten Widerstandsverhältnisse auf andere Elektrolyte zu übertragen.

Wenn wir diese Tabelle mit der früheren vergleichen, welche die in 46 Stunden übergetretene $NaCl$-Menge pro Liter enthält, so zeigt sich wiederum die grosse Aehnlichkeit zwischen Masse I und Pukallscher Masse, während Masse II geringeren Widerstand zeigt, als man nach den durchgelassenen Mengen erwarten durfte. Ein genaues Maass für die Durchlässigkeit der Platten bilden natürlich die angeführten $NaCl$-Mengen nicht.

Im allgemeinen erscheint, wie diese Versuche zeigen, das Verhalten dieser gebrannten Diaphragmen viel gleichmässiger und weist nicht entfernt derartige Unterschiede auf, wie sie früher beobachtet worden waren. Diese Diaphragmen zeichnen sich vor den früheren dadurch aus, dass sie feinporig sind. Mit blossem Auge sind hier keine Poren mehr zu erkennen, während bei den anderen Poren deutlich wahrnehmbar waren, ja mitunter ganz beträchtliche Grösse erreichten. Jene grobporigen Diaphragmen waren es nun gerade, die im Vergleich mit den feinporigen so erheblich viel grössere Durchlässigkeit zeigten bei gleichem oder grösserem elektrischen Widerstande. Eine Erklärung für dieses Verhalten scheint mir folgende Ueberlegung zu geben.

Der elektrische Widerstand von Flüssigkeiten ist umgekehrt proportional dem Querschnitt, und bleibt es auch bei sehr bedeutender Aenderung des Querschnittes. Von Beetz[1]) ist dieses Gesetz auch noch für Kapillaren von 0,028 mm Querschnitt gültig befunden worden.

Anderseits wissen wir, dass bei derartigen Kapillaren nach dem Poiseuilleschen Gesetz die in der Zeiteinheit unter sonst vergleichbaren Umständen hindurchgedrückte Flüssigkeitsmenge nicht mehr dem Querschnitt, sondern dem Quadrate des Querschnittes proportional ist, d. h., dass durch eine Kapillare von halbem Querschnitt

1) Wied. Elektricität **1**, 290.

nur $1/4$ soviel Flüssigkeit hindurchgeht. Bekannt ist auch, dass beim Durchströmen von Gasen durch Kapillaren ähnliche, meines Wissens noch nicht genauer studierte Verhältnisse, auftreten, und es erscheint der Analogieschluss statthaft, dass auch für gelöste Stoffe ähnliche Gesetzmässigkeiten gültig sind. Da man nun die Diaphragmen als ein System von Kapillaren ansehen kann, so ergiebt sich daraus der mit den oben angeführten Thatsachen übereinstimmende Schluss, dass bei gleichem Gesamtporenquerschnitt und bei gleichem elektrischen Widerstande die feinporigen Diaphragmen eine geringere Durchlässigkeit zeigen müssen als die grobporigen, und weiterhin die interessante Folgerung, dass, falls das Gesetz, betr. den elektrischen Widerstand, bis in die Nähe der molekularen Dimensionen gültig bleibt, die Herstellung eines nahezu idealen Porendiaphragmas möglich erscheint, eines Diaphragmas, das mit geringem elektrischen Widerstand sehr geringe Durchlässigkeit verbindet. — Die Technik wird jedenfalls feinporige Diaphragmen bevorzugen in Fällen, in denen eine Vermischung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit nicht erwünscht ist.

Im Anschluss seien noch einige Daten über die Wassermenge, die die feinporigen Diaphragmen aufzunehmen im stande sind, gegeben, sowie über die Wassermengen, die aus den früher gebrauchten Thoncylindern in bestimmter Zeit ausfliessen.

Im ersten Falle wurden die Diaphragmenplatten lufttrocken gewogen (Trocknen im Exsikkator ist unnötig), dann 24 Stunden in reinem Wasser stehen gelassen, herausgenommen, $1/2$ Minute ablaufen gelassen und feucht in einer tarierten Schale wieder gewogen. Nach entsprechender Umrechnung ergab sich für je 1 cdm Masse:

Mettlacher Masse II	Mettlacher Masse I	Pukallsche Masse
586 ccm H_2O	314 ccm H_2O	374 ccm H_2O.

Diese Pukallsche Masse hatte etwas geringeren elektrischen Widerstand als Mettlacher Masse I. Je geringer der elektrische Widerstand, desto grösser ist die Wasseraufnahme.

Im zweiten Falle standen die vorhin beschriebenen Cylinder in einem leeren, geschlossenen Gefäss auf Glasdreifüssen. Sie wurden in schon mit Wasser gesättigtem Zustand bis zu gleicher Höhe mit Wasser gefüllt, und die nach bestimmter Zeit ausgeflossene Wassermenge wurde gemessen. Die Durchschnittszahlen für die drei Massen genügen zur Uebersicht. Es waren ausgelaufen nach 23 Stunden aus Masse II 250 ccm, aus Masse I 50 ccm, aus Pukallscher Masse 330 ccm, ein höchst merkwürdiges Ergebnis. Es scheint also diese Art von Durchlässigkeit mit der als Diaphragma für gelöste Stoffe, sowie mit dem elektrischen Widerstand in keinem Zusammenhang zu stehen [1]).

Zum Schluss darf ich nicht unterlassen, Herrn Dr. M. Eckardt aus Höchst a. M. für seine eifrige und geschickte Hilfe bei den ausgeführten Messungen bestens zu danken.

(Beifall.)

Erster Vorsitzender: Meldet sich jemand zu diesem Vortrag? (Nein.) Dann müssen wir uns jetzt schlüssig machen; es sind also jetzt noch zwei Sachen gemeldet. In erster Linie kommt Herr Heraeus. Ist Herr Heraeus hier? (Nein.) Dann kommt noch eine Mitteilung des Herrn Dr. Neumann über elektrolytisches Chrom. Ich möchte also fragen, ob wir das jetzt noch einschalten können. Ist jemand dagegen? (Nein.) Also möchte ich Herrn Dr. Neumann das Wort erteilen.

1) Die Cylinder waren nicht unter der Luftpumpe gewesen oder mit Wasser gekocht worden zu völliger Vertreibung der Luft aus den Poren. Sie waren in dem Zustande, in dem sie zu Diffusions- und Leitfähigkeits-Versuchen gedient hatten, so dass hier vergleichbare Verhältnisse vorlagen.

Herr Privatdozent Dr. B. Neumann-Darmstadt:

ÜBER ELEKTROLYTCHROM.

Chrommetall war bei den Sitzungen der Elektrochemischen Gesellschaft schon einige Male Gegenstand der Besprechung; so hat Herr Dr. Goldschmidt die Herstellungsweise, Herr Geheimrat Hittorf die merkwürdigen Eigenschaften des Metalles erläutert. Weiter sind noch durch Herrn Geheimrat Ostwald die wunderbaren periodischen Schwingungserschei-



nungen am Chrommetall bekannt gegeben worden[1]). Alle diese Studien beziehen sich auf Chrommetall, gewonnen durch Reduktion mit Aluminium auf feuerflüssigem Wege. Ich möchte mir nun gestatten, Ihnen kurz ein paar Mitteilungen zu machen über Herstellung und Eigenschaften von Chrom, welches durch Elektrolyse wässeriger Lösungen erhalten wird.

Im Jahre 1850 hat Rob. Bunsen bereits ermittelt, dass Chrom aus wässerigen Chromsalzlösungen unter bestimmten Bedingungen zur Abscheidung gebracht werden kann; er zeigt auch schon, dass es ganz von der Stromdichte abhängig ist, ob man an der Kathode Chrom, Wasserstoff oder Oxydationspunkte des Chroms erhält, ferner, dass Aenderungen der Konzentration die Abscheidung unmöglich machen können. Sein Apparat bestand in einem mit Salzsäure gefüllten Kohletiegel, der als Anode diente, und in welchem eine Thonzelle mit der Platinkathode und einer chromchloridhaltenden Chlorürlösung stand. Er erhielt damit kleine Chromblättchen.

In den verflossenen 50 Jahren ist nun über Chromelektrolyse nichts mehr bekannt geworden, wenn man vielleicht von einigen Vorschlägen in Patenten der letzten zwei bis drei Jahre absieht. Ohne auf letztere hier näher einzugehen, will ich nur bemerken, dass nach Angaben der letzteren, wie überhaupt aus zusammengesetzten Lösungen Chrom nur schwierig oder gar nicht zu erhalten ist. Die folgenden Versuche sind in einfachen Chromsalzlösungen ausgeführt; der Kathodenraum enthielt die Chromlösung, der Anodenraum Mineralsäuren oder Salzlösungen, als Kathode diente in der Regel Kohle; Chrom haftet auch auf Metallen, wie Platin, Messing, Blei u. s. w., als Anode diente je nach der Lösung Blei, Platin, Kohle. Wichtig ist für die Erzielung brauchbarer Niederschläge, dass für starke Bewegung der Kathodenlauge gesorgt wird, weil sonst bei den notwendigen hohen Stromdichten die Lösung in der Umgebung der Kathode zu stark verarmt und dann nur Oxyduloxyd, aber kein Chrom mehr erhalten wird. Die Abscheidungsversuche sind von Herrn Georg Glaser ausgeführt worden. Zunächst wurden Chromchloridlösungen, welche 100 g Chrommetall im Liter enthielten, der Elektrolyse unterworfen. Bei Zimmertemperatur ergiebt sich mit steigender Stromdichte folgendes Bild in Bezug auf die kathodischen Abscheidungen.

Stromdichte pro Quadratdecimeter	Abgeschiedenes Produkt	Stromausbeute %
0,9 Amp.	Oxyduloxyd	
1,8 „	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	
3,6 „	Metall vermischt mit Oxyduloxyd	
4,5 „	Dünne Metallschicht, auf der sich später Oxyduloxyd absetzt.	5,4
7,2 „	Metall mit geringen Mengen Oxyduloxyd	23,4
9,1 „	Reines Metall	38,4
13,7 „	Reines Metall mit Ansatz von Krystallen	38,0
18,2 „	Reines Metall, grösstenteils krystallinisch	38,6

Variiert man bei gleichbleibender Stromdichte die Temperatur, so zeigt sich, dass die Niederschläge nur ungefähr bis zu 50^0 gut bleiben, bei höheren Temperaturen scheidet sich Chrom als schwarzes Pulver ab; die Ausbeute nimmt bei der Erwärmung nur unmerklich zu.

Bei Variation der Konzentration treten ähnliche Verhältnisse ein wie bei Variation der Stromdichte.

Konzentration in Gramm *Cr* im Liter	Abgeschiedenes Produkt	Stromausbeute in %
210	Metallpulver mit Chromchlorür vermischt	
184	Ebenso	
158	Reines Metall	56,6
135	„	49,0
105	„	38,4
79	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	
53	Oxyduloxyd und Wasserstoff	
26	Spur Oxyduloxyd, starke Wasserstoffentwicklung	

Bei dem angegebenen Beispiele erreichen die Ausbeuten nur die Höhe von etwa 57 %, es gelingt aber, durch Aenderung der Anodenlösung dieselben bis zu 89,5 % zu steigern.

Wie man sieht, ist es nur innerhalb bestimmter Grenzen der Konzentration, Stromdichte und Temperatur möglich, brauchbare Metallabscheidungen zu bekommen.

In gleicher Weise wie die Chloridlösungen sind noch Sulfat- und Acetatlösungen unter-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie.

sucht worden. Das Bild der Abscheidung ist genau dasselbe wie oben, nur verschieben sich die Werte bei der Konzentration und Stromdichte für die metallische Abscheidung. Die besten Verhältnisse für Sulfatlösung sind 65 bis 85 g Chrom im Liter, 13 bis 20 Amp. Stromdichte; die Stromausbeute erreicht 84,6 %. Von der Temperatur gilt dasselbe, wie bei Chloridlösungen, die Stromausbeute steigt im besten Falle auch nur auf 86,2 %.

Die Acetatlösungen geben nur mangelhafte Niederschläge und sehr dürftige Stromausbeuten.

Betrachten wir nun kurz die Eigenschaften des Elektrolytchroms, so ist zunächst zu bemerken in Bezug auf die Form des Niederschlages, dass das Chrom die Neigung hat, in dünnen Blättchen abzuspringen ähnlich wie Nickel. Es lassen sich aber mehrere millimeterdicke blanke Ueberzüge auf der Kathode herstellen. Statt dieser mehr glatten Stücke, kann man auch mehrere millimeterstarke traubige Gebilde mit krystallinischen Auswüchsen bekommen, wenn man die Kathode selbst sehr stark rotieren lässt. Auf dem Bruch dickerer, glatter Stücke ist deutlich eine schalige Struktur zu erkennen, jedenfalls herrührend von zwischengelagerten dünnen Häutchen von Oxyduloxyd. Das Metall ist hellgrau, metallglänzend, und ähnelt stark blankem Stahl. In dünnen Schichten sieht es silberartig aus. Das Elektrolytchrom ist hart und spröde, seine Reinheit ist sehr gross; es wurde nur 0,1 bis 0,2 % Eisen gefunden, während Handelschrom nur 97 bis 98 % im Durchschnitt haben dürfte, wenn sich auch reinere Sorten herstellen lassen. Das Elektrolytchrom zeigt ebenso wie das Goldschmidtsche Chrom zwei verschiedene Zustände, den aktiven und passiven, die sich künstlich erzeugen und vernichten lassen. Frisch aus dem Bade genommen, ist es aktiv, wird aber beim längeren Liegen an der Luft mehr und mehr passiv, kann aber nach den von Hittorf angegebenen Methoden leicht wieder aktiv gemacht werden.

Periodische Erscheinungen treten beim Lösen, soviel ich habe feststellen können, nicht auf, was erklärlich erscheint, wenn man annimmt, dass die periodischen Erscheinungen durch irgend ein fremdes Element im Chrommetall hervorgebracht werden.

Ich habe nun auch mit diesem reinen Metall das Potential des aktiven Chroms zu bestimmen versucht, und zwar unter verschiedenen Bedingungen. Es wurden gemessen frisch niedergeschlagene Ueberzüge, in Salzsäure oder in Chlorzink aktiv gemachtes Elektrolytchrom und Chromamalgam. Die Stellung in der Spannungsreihe ist die von Hittorf vorausgesehene, nämlich zwischen Zink und Kadmium. Die absoluten Werte, bezogen auf die Normalquecksilberelektrode, sind in Chromsalzen:

Sulfat + 0,258,
Chlorid + 0,241,
Acetat + 0,239.

Das Nitrat lässt sich nicht messen, da das Metall in der Lösung sofort einen mehr oder weniger passiven Zustand annimmt.

Wir haben also in der Spannungsreihe:

	Sulfat	Chlorid	Acetat
Zink	+ 0,524	0,503	0,522
Chrom	+ 0,258	0,241	0,239
Kadmium	+ 0,162	0,174	—

Die Zersetzungspunkte habe ich ebenfalls bestimmt. Man kann hierzu normale Lösungen deshalb nicht verwenden, weil aus diesen Chrommetall nicht zu erhalten ist. Die Sulfatlösung war fünffach normal, der Zersetzungspunkt liegt bei 1,898 Volt, die Chloridlösung war achtfach normal, der betreffende Punkt ist 1,685 Volt. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass für praktische Zwecke mindestens die doppelte Spannung am Bade gebraucht wird.

Ausführlichere Angaben werden in einer späteren Veröffentlichung erfolgen.

(Beifall.)

Erster Vorsitzender eröffnet die Diskussion.

Herr Dr. H. Goldschmidt: Bevor ich Chrom auf aluminothermischem Wege abschied, arbeitete ich gleichfalls nach der Bunsenschen Methode, und zwar in Apparaten, die denen des Herrn Dr. Neumann sehr ähnlich waren. Hauptsächlich verwendete ich salzsaure Lösungen, auch essigsaure, diese aber mit schlechteren Resultaten. Als Kathode wählte ich ein Eisenrohr, das um seine Axe in schnelle Rotation gebracht wurde. Die Anodenflüssigkeit bestand aus Salzsäure, resp. angesäuerter Chromchloridlösung; als Anoden dienten mir Retortenkohlen. Um eine sehr vollständige Durchrührung der

Kathodenflüssigkeit, die sich in einer Thonzelle befand, zu erhalten, brachte ich noch am tiefsten Ende der unten geschlossenen Röhre einen Propeller an. Ich nahm Stromdichten von 10 bis 40 Amp. auf den Quadratdecimeter Kathodenoberfläche. Ich bekam eigenartig gerippte, resp. gefurchte, sehr spröde, leicht ablösbare Schichten von einigen Millimeter Dicke von metallischem Chrom, das sich aber nie ganz frei von Sauerstoff erwies; es war, besonders auf der Oberfläche der Rippen, metallisch glänzend. — Herr Dr. Neumann ist entschieden mit seinen Experimenten weiter gekommen als ich, da er die günstigsten Bedingungen genauer erforscht hat; auch habe ich schlechtere Stromausbeuten als Dr. Neumann erhalten. — Ich habe aber damals diese elektrolytischen Untersuchungen deshalb völlig bei Seite gelegt, weil Kalkulationen ergaben, dass, selbst bei hoher Stromausbeute, diese Methode, soweit sie zur Chromdarstellung in Aussicht genommen war, infolge des komplizierten Apparates und des hohen Stromverbrauchs, verursacht durch die hohe Spannung am Bade, sich für die Technik zu teuer stellen würde.

Herr Dr. Müller: Haben Sie vielleicht Aenderungen der elektromotorischen Kraft bemerkt, die Sie bei Ihrem Chrom erhalten haben?

Herr Dr. Neumann: Ja, natürlich, wenn Sie aktives Chrom in eine verdünnte Chromsalzlösung bringen, so wirkt diese auf das Chrom ähnlich wie Wasser, die Oberfläche wird mehr oder weniger passiv, und die elektromotorische Kraft sinkt sofort. Ich habe besonders vorteilhafte Resultate mit Amalgam bekommen. Nur habe ich dabei bemerkt, dass erst bei bestimmter Konzentration die wirkliche elektromotorische Kraft erreicht wurde.

Herr Dr. Müller: Sie haben jedenfalls in der Zelle Strom gehabt; denn bei gewöhnlichem Chrom merkt man häufig, dass die elektromotorische Kraft in offener Zelle bei Messung mit dem Elektrometer stundenlang gleich bleibt. Wenn Sie durch diese Zelle einen, wenn auch sehr schwachen Strom schicken, bei dem das Chrom die Anode bildet, so tritt natürlich eine Abnahme ein.

Herr Dr. Neumann: Wenn ich Chrom mit dem Quecksilber der Normalelektrode zu einem Element zusammenstelle, so ist das Chrom doch Anode.

Herr Dr. Müller: Ich glaube, eine Abnahme der elektromotorischen Kraft tritt erst dann ein, wenn Sie Strom in der Zelle haben.

Herr Professor Dr. Abegg: Eine mögliche Erklärung für die Abnahme des Chrompotentials ist vielleicht durch die Ueberlegung zu erbringen: Es ist bekannt, dass alle möglichen festen Körper sich in Zustände verwandeln, die zunehmender Schwerlöslichkeit, resp. fallendem Potential entsprechen. Solche Beobachtungen sind von Immerwahr bei Potentialmessungen von Kupfer in seinen Niederschlägen gemacht, so dass man auch annehmen könnte, dass das Chrom, welches auch ein fester Körper ist, einer grösseren Schwerlöslichkeit zustrebt. Das stimmt der Richtung nach mit der beobachteten Thatsache überein.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Wenn man Chrom in Salzsäure thut, wird es aktiv, in Chromsäure wird es passiv. Nun muss es offenbar ein Verhältnis zwischen Chromsäure und Salzsäure geben, wodurch die aktivierende Wirkung kompensiert wird. Man kann den Versuch leicht machen, und er sieht sehr hübsch aus. Wenn man das richtige Konzentrationsverhältnis finden will, so kommt es darauf an, ob man das Chromstück ruhig liegen lässt, oder tüchtig umrührt. Rührt man um, dann kann man bis auf einen Tropfen die Menge Chromsäure genau bestimmen', dass das Chrom passiv wird; wenn man es aber mit einem Stück Kadmium oder Zink berührt, wird es aktiv und bleibt so, wenn man es ruhig liegen lässt. Schüttelt man das Glas, so wird es sofort passiv. Ich habe dabei gefunden, dass selbst kleine Stückchen erhebliche Verschiedenheiten zeigen. Es hängt dies natürlich aufs engste mit den elektromotorischen Kräften zusammen. Verschiedene Stückchen von derselben Chromprobe zeigen dabei ziemlich grosse Verschiedenheiten. Also es scheint doch in zusammenhängenden Stücken Chrom selbst, wenigstens in dem geschmolzenen, infolge der Verunreinigungen grosse Mannigfaltigkeit von



elektromotorischen Verhältnissen vorhanden zu sein.

Herr Professor Dr. Abegg: Ich möchte nur noch an die Möglichkeit erinnern, dass die Oberfläche durch die Flüssigkeit wieder weggelöst wird, und dann kommt das aktive Chrom zum Vorschein.

Herr Dr. Müller: Wenn Sie passives Chrom haben, dann nimmt es nach längerem Stehen wieder eine hohe elektromotorische Kraft an, d. h. es wird wieder aktiv. Da nun passives Chrom z. B. in einer Kochsalzlösung vollständig unlöslich ist, so kann die langsame Aktivierung, die in einer solchen Lösung erfolgt, nicht auf ein Weglösen der passiven Teile zurückgeführt werden. Die Unlöslichkeit des passiven Chroms kann dadurch belegt werden, dass selbst in Säuren keine Spur von einem Angriff bemerkt werden kann.

Herr Professor Dr. Haber: Ich möchte bloss eins erwähnen. Wenn ich Eisen als Anode in konzentriertem Alkali zwecks Erzeugung einer Ferratlösung benutze, so wird es passiv, d. h. es ist dann widerstandsfähig gegen Säure und verrostende Einflüsse. Unverkennbar ist es mit einer schützenden Haut bedeckt, welche je nach der Dicke die verschiedensten, prächtigen Färbungen zeigt. Man sieht das besonders deutlich, wenn man das Verhalten des Metalls beim längeren Verweilen in Säure beobachtet. Es ist zunächst ganz unveränderlich darin, bis nach einiger Zeit die Oberflächenschicht fast plötzlich gelöst wird und das graue aktive, lebhaft Wasserstoff entwickelnde Eisen ans Licht tritt. Hier hängt also das Auftreten und Verschwinden des passiven Zustandes an der Bildung und Wegnahme einer sichtbaren Haut. Die Abeggsche Auffassung, dass die Passivität mit einer stabileren Oberflächenschicht auf dem instabileren Stoffe entsteht und vergeht, passt also für diesen experimentellen Fall. Ich möchte indessen nicht behaupten, dass es beim Chrom ebenso liegt.

Erster Vorsitzender: Kennen Sie die Resultate, die von Micha auf optischem Wege mit Chrom erhalten wurden? Derselbe fand, dass beim Chrom keine Oberflächenänderung vorliegt, dass es sich also hier um etwas anderes handelt als beim Eisen.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Was die Theorie des Herrn Professor Abegg anlangt, so kann ich nicht zugeben, dass ein derartiger Vorgang stattfindet. Es handelt sich doch darum, dass eine weniger stabile Form in eine stabilere übergeht, und ich kann nicht denken, dass ein Präparat, das vor Jahren von Herrn Dr. Goldschmidt dargestellt worden ist, noch labil sein kann, sondern wir haben in dem gewöhnlichen Metall die stabilste Form, die das Chrom annehmen kann. Das passivierte Chrom, d. h. die Oberfläche, ist, elektromotorisch gemessen, noch edler, also scheinbar stabiler als das Innere, und das Innere ist bereits das stabilste, was sich bilden kann. Das Chrom behält beim Aufbewahren immer seine Eigenschaften bei. Es ist durchaus nicht zuzugeben, dass es ein instabiles Gebilde darstellt.

Herr Professor Dr. Abegg: Ich möchte zunächst betonen, dass ich nur eine mögliche Erklärung anführen wollte. Ich kann mir aber doch sehr gut denken, dass das Chrom eine Form angenommen hat, welche in der höheren Temperatur stabil ist, bei gewöhnlicher aber labil, wie etwa Knallgas.

Herr Dr. H. Goldschmidt: Ich will nur zu einer kurzen technischen Anregung das Wort nehmen. Das Chrom ist, wie Ihnen bekannt geworden, ein in gewisser Beziehung edeles Metall, da es sich an der Luft besser als Nickel hält, besser sogar als Kobalt. Leider ist es bisher nicht gelungen, eine festhaftende elektrolytische Chromierung hervorzubringen. Wenn es gelingen würde, metallische Gegenstände mit einer dünnen Haut von Chrom zu überziehen, wie dies mit Nickel so vielfach geschieht — neuerdings werden auch elektrolytische Zinkniederschläge erfolgreich hergestellt —, so würde, glaube ich, vielen Zweigen der Technik, auch der Kunstindustrie ein grosser Dienst geleistet werden. Es mag vielleicht ein kleiner Schritt zur Erreichung dieses Zieles damit gethan werden, dass man lösliche Anoden aus Chrom verwendet, mit deren Hilfe man demnach ein konstantes elektrolytisches Chrombad herstellen könnte. Weiter voran bringen uns aber sicher die

soeben gehörten Untersuchungen des Herrn Dr. Neumann, die wohl die Grundlage zu einer technisch brauchbaren Chromierung geben könnten, schwerlich aber, wie gesagt, zu einer Chromdarstellung. — Voraussichtlich müsste sich ein auf Eisen hergestellter Chromüberzug ebenso gut halten wie ein solcher von Zink.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Ich habe mich auch mit diesem Gedanken beschäftigt, da selbst in den Dämpfen des Laboratoriums das Metall seinen schönen Glanz beibehält. Ich fürchte aber, dass, selbst wenn es uns gelingt, Eisen mit Chrom zu überziehen, wir es kaum festhalten können, und zwar rührt das von der Fähigkeit des Chroms her, in Berührung mit diesem Metall wieder aktiv zu werden. Also die Gefahr beim Chrom liegt darin, dass, wenn es darauf regnet, die Wasserstoffentwicklung anfängt, und dann können wir das Chrom von unserem verchromten Fahrrade im Taschentuche nach Hause bringen.

Erster Vorsitzender: Also kann ich die Chromdiskussion schliessen! Hiermit sind wir auch am Schluss der ganzen Nachmittagssitzung angelangt. Aber meine Aufmerksamkeit wurde noch von anderer Seite auf die ganze Organisation gelenkt. Mit Rücksicht auf morgen und das Festessen von heute Abend handelt es sich um die Frage: Ist es für uns möglich, nach einem Festessen, das doch erst heute Abend um 1/2 8 Uhr beginnt, morgen früh um 9 Uhr wieder hier im Laboratorium zu sein? Es ist mir anheimgestellt worden, hier eine Abänderung vorzunehmen, und da möchte ich vorschlagen, statt um 9 Uhr, erst morgen um 10 Uhr anzufangen.

(Schluss 6 Uhr).

Zweiter Tag. 19. April, vormittags 10 Uhr.

Erster Vorsitzender: Meine Herren, mit Rücksicht auf die vielen Vorträge und anderen Sachen, die noch zu erledigen sind, schlage ich vor, nicht das Viertel abzuwarten, sondern gleich anzufangen. Es handelt sich um eine Angelegenheit, wobei die Anwesenheit aller Mitglieder nicht unbedingt notwendig ist. Wir werden ja heute anfangen mit Punkt 2 der gestrigen Tagesordnung, das ist mit dem Geschäftsbericht und den Anträgen des Vorstandes. Bis jetzt sind diese Berichte von dem Vicepräsidenten, Herrn Direktor Dr. Böttinger, immer mitgeteilt worden, aber da derselbe abwesend ist und ich persönlich auch nicht in der letzten Vorstandssitzung sein konnte, so wird Herr Professor Dr. Wagner, der Geschäftsführer unserer Gesellschaft, jetzt das Wort nehmen.

Herr Professor Dr. Wagner: Meine Herren, ich habe den Geschäftsbericht abzustatten an Stelle des Herrn Direktor Dr. Böttinger, der zu seinem lebhaften Bedauern geschäftlich verhindert ist, an unserer Versammlung teilzunehmen. Leider ist Herr Dr. Marquart, der Kassierer unserer Gesellschaft, erkrankt, und wird nun Herr Dr. Goldschmidt den finanziellen Bericht erstatten. Die durch einen Irrtum meinerseits angezeigte Wahl zweier Revisoren fällt weg, denn ein neuer Abschluss liegt noch nicht vor. Die Mitgliederzahl beträgt 630, wovon fünf lebenslängliche Mitglieder sind, und ausserdem sechs Ehrenmitglieder. Von den Mitgliedern der Gesellschaft sind im vergangenen Jahre vier gestorben: die Herren Dettmann, Weissleder, Hoepfner und Demengeon. Von den Geschäften, die dem Vorstande im vorigen Jahre vorgelegen haben und die zum Teil unter Mitwirkung eines Ausschusses erledigt worden sind, betrifft eines die Frage der Zeitschrift. Von der Zeitschrift ist durch Beschluss einer ausserordentlichen Versammlung am 15. Dezember vorigen Jahres die eine Hälfte in das Eigentum der Gesellschaft übergegangen, derart, dass über die Leitung der Zeitschrift die Gesellschaft allein zu beschliessen hat. Für die Leitung der Zeitschrift ist Herr Professor Dr. Abegg gewonnen worden, und vom Vorstande ist vorgesehen worden, dass eine Kommission aus dem Vorstande gewählt wird, die zunächst den Redakteur in den ihm entstehenden Fragen unterstützen und anderseits auf eine allmähliche Umgestaltung hinstreben soll. Es sind in diese Kommission gewählt worden die Herren van't Hoff, Ostwald und Le Blanc, und diese sollen den Redakteur fortlaufend unterstützen. Weiter sind die Herren Dr. Böttinger und Dr. Marquart

noch in diese Kommission gewählt worden. Für den Ankauf der Zeitschrift haben unsere Mittel nicht ausgereicht, und es ist deshalb von verschiedenen Mitgliedern ein grösserer Betrag zur Verfügung gestellt worden.

Der Miterwerb der Zeitschrift hat es dem Vorstande nahe gelegt, die Rechte einer juristischen Person zu erwerben. Die Satzungen sind daraufhin durchgesehen worden mit Zuziehung eines Rechtsanwalts. Aber vorläufig kann eine Aenderung der Satzungen nicht beschlossen werden, da wir erst die Abänderung des Namens und die Erweiterung der Ziele der Gesellschaft abwarten müssen. Wenn wir einmal als Verein eingetragen sind, dann darf an dem Zweck des Vereins nicht mehr viel geändert werden, weil dann jedes einzelne Mitglied zustimmen muss, und dieses ausserordentliche Weiterungen hervorrufen würde. Es muss also die Frage der Aenderung der Satzungen und der Erweiterung der Ziele, sowie die Entscheidung über den Antrag des Herrn Geheimrat Professor Ostwald, betreffend die Aenderung des Namens der Gesellschaft, zusammen erledigt werden. Der Vorstand hat in seiner Sitzung in diesen Tagen geglaubt, die Aenderung des Namens noch nicht zur Beschlussfassung vorlegen zu dürfen, weil eine entsprechende Bekanntmachung nicht erfolgt ist, was nach den Satzungen der Fall sein muss. Es ist deshalb vor der Hand eine ausserordentliche Versammlung im Anschluss an die Naturforscher-Versammlung in Hamburg vorgesehen, um noch entsprechend über diesen Punkt beraten und hierüber, sowie einige vorgestern in der Sitzung noch neu aufgetretene Punkte zusammen beschliessen zu können. Ich will dabei noch bemerken, dass Beschlussfassung durch eine ausserordentliche Hauptversammlung gewählt worden ist, weil die nächste Hauptversammlung voraussichtlich erst im Herbst des nächsten Jahres stattfindet, und ein zu langes Hinausschieben sich nicht als zweckmässig erweisen dürfte. Es ist dann von anderen Punkten noch zu erwähnen, dass die Gesellschaft aufgefordert ist, sich an einer Einladung zu beteiligen, damit der nächste Internationale Kongress für angewandte Chemie in Berlin abgehalten wird. Die Einladung hat Erfolg gehabt, und es ist beschlossen worden, den Kongress im Jahre 1902 in Berlin abzuhalten. Es hat sich ein vorläufiges Komitee gebildet, dem unser Erster Vorsitzender auch angehört. Man hat Bedenken gehabt, ob der Kongress im nächsten Jahre abgehalten werden könne; die Zeit zur Vorbereitung ist etwas kurz. Es ist deshalb Umfrage gehalten worden, um zu ersehen, ob man den Kongress nicht lieber auf das Jahr 1903 verschieben solle. Ihr Vorstand hat in diesem Sinne beschlossen und hat diese Vertagung empfohlen. Ich muss weiter anführen, dass für diesen Kongress nicht unerhebliche Kosten entstehen werden, und dass wenigstens für die Vorbereitungskosten die einzelnen einladenden Gesellschaften mit eintreten müssen. Unser Vorstand hat deshalb den Beschluss gefasst, für die nächsten zwei Jahre je einen Betrag von 500 Mk. zu gewähren, doch wird das im Bericht des Schatzmeisters noch näher erwähnt werden. Eine weitere Frage, die schon vor zwei Jahren in Göttingen angeregt worden, betrifft die Schaffung neuer Ordinariate und Laboratorien für anorganische Chemie an den deutschen Hochschulen. Dies hatte zur Folge, dass beschlossen worden ist, in Göttingen ein anorganisches Ordinariat zu errichten. Im Anschluss an diese Frage der anorganischen Chemie möchte ich berichten, dass für die Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte eine Vereinfachung der Sektionseinteilung beschlossen ist. Es sollen die Sektionen mehr zusammengelegt werden. Dabei ist eine Einteilung getroffen wurden, der wir nicht zustimmen können. Um einer Zersplitterung vorzubeugen, ist die Elektrochemie an die Physik und Elektrotechnik angeschlossen worden. Es ist ein Protest von seiten eines unserer Mitglieder eingelaufen und zugleich ein Antrag gestellt werden. Der Vorstand hat sich vorgestern mit diesem Antrag beschäftigt, ihn zu dem seinigen gemacht und legt ihn hiermit der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft vor: „Die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft wolle bei der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte geeignete Schritte thun zu dem Zwecke, dass die Elektrochemie aus der Abteilung III: Angewandte Mathematik und Physik (Elektrotechnik einschliesslich Elektrochemie und Ingenieurwissenschaften) ausscheide und einer anderen geeigneteren Abteilung (Chemie) zugewiesen werde." Die Gesellschaft



wird sich nachher darüber schlüssig zu machen haben. Ein weiterer Gegenstand ist die Frage nach den elektrochemischen Maasseinheiten; doch hat in dieser Angelegenheit nichts weiter bis jetzt erfolgen können. Auch die Frage über Entsendung eines Sachverständigen nach Nord-Amerika hat nicht gefördert werden können, da ein Wechsel des betreffenden Dezernenten im Auswärtigen Amte stattgefunden hat, so dass der Erste Vorsitzende erst nach seiner Rückkehr nach Berlin mit diesem Herrn wird Rücksprache nehmen können. Die Einweihung des Hofmann-Hauses hat stattgefunden. Es ist ein Schrank gefertigt worden, der sehr gut ausgefallen ist, und welcher in der Vorhalle zum Hörsaal gegenüber der Treppe aufgestellt wurde. Eine Reihe von Präparaten, zum Teil recht wertvoller Natur, sind hierzu gestiftet worden. Es dürfte an die Mitglieder die Bitte gerichtet werden, die Gesellschaft in der Vervollständigung der Sammlung zu unterstützen, die ihren Wert nur beibehalten kann, wenn sie stets ergänzt wird. Es ist nun noch über zwei Fragen zu berichten. Zunächst sind Wahlen zum Vorstand vorzunehmen. Es scheiden von den Mitgliedern des Vorstandes dieses Mal am 30. Juni drei aus. Es sind dies die Herren Professor Dr. van 't Hoff, Geheimrat Ostwald und Prof. Dr. Nernst. Die Herren sind bekanntlich nach unseren Satzungen wieder wählbar. Weiter hat noch eine Neuwahl des Ersten Vorsitzenden statt-zufinden. Schliesslich ist zu beraten über den Ort und die Zeit der Abhaltung der nächsten Hauptversammlung. Der Vorstand hat beschlossen, der Gesellschaft vorzuschlagen, mit Rücksicht auf die Industrieausstellung in Düsseldorf, die nächste Hauptversammlung dort selbst, oder wenn es sich der lokalen Verhältnisse wegen nicht ausführen lässt, in Elberfeld abzuhalten. Herr Direktor Dr. Böttinger hat sich bereit erklärt, die Vorbereitungen entweder in Düsseldorf oder in Elberfeld zu treffen. Als Zeit ist beschlossen worden, möglichst Anfang August, also im Anschluss an das akademische Sommersemester. Der Vorstand erbittet sich aber in Betreff des Ortes und der Zeit die Ermächtigung, Aenderungen eintreten zu lassen. Es ist das, was ich im Auftrage des Vorstandes zu berichten habe. Es liegt also zur Beschlussfassung vor:

1. Der Antrag an die Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte.

2. Neuwahl dreier Mitglieder des Vorstandes und des Ersten Vorsitzenden.

3. Angelegenheit wegen Ort und Zeit der nächsten Hauptversammlung.

Erster Vorsitzender: Unter Dank für den Geschäftsbericht will ich jetzt die Anträge in Umfrage bringen. Der erste Antrag geht dahin, dass bei der Naturforscherversammlung die Elektrochemie nicht so als Kleinigkeit eingeschaltet werde neben der Elektrotechnik, sondern einen selbständigen Platz bekomme in der Abteilung für Chemie. Ich möchte doch noch fragen, Herr Dr. Wagner, ist die reine Chemie gemeint oder die angewandte? (Herr Professor Dr. Wagner: Die reine Chemie.) Wünscht jemand das Wort zu diesem Antrag?

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Ich bin gleichfalls für Einschalten der Elektrochemie in die Abteilung für Chemie. Ich möchte erwähnen, dass ich über diesen Antrag einen Briefwechsel mit Herrn Professor Hoppe gehabt habe. Es geht augenscheinlich daraus hervor, dass man die Elektrotechnik, die etwas mager ausfiel, etwas fetter hat gestalten wollen. Ich glaube nicht, dass wir in die angewandte Wissenschaft hineingehören. Wir brauchen ja nur in unsere Tagesordnung zu schauen, um zu sehen, dass es sich im wesentlichen um reine Wissenschaft handelt, und ich möchte im Sinne unseres Antrages hinzugefügt wissen, dass traditionell seit der Naturforscherversammlung in Heidelberg, im Jahre 1888, gemeinsame Sitzungen für Physik und Chemie stattfinden, in welchen die elektrochemischen Vorträge gehalten werden können.

Erster Vorsitzender: Das ist also ein anderer Vorschlag.

Herr Professor Dr. Ostwald: Es ist nur eine Ergänzung für die gemeinsame Sitzung.

Erster Vorsitzender: Es ist noch nichts darüber vorgesehen. Also bringe ich diesen etwas abgeänderten Vorschlag in Abstimmung; und zwar so, dass der, der dagegen ist, die Hand erhebt. (Dies ist nicht der Fall.) Also

ist der Antrag Foerster angenommen mit kleiner Abänderung. Ich möchte nun in der Hofmann-Haus-Angelegenheit einen Vorschlag machen. Wie mitgeteilt, ist eine Sammlung elektrochemischer Präparate dem Hofmann-Haus bei dessen Eröffnung geschenkt worden, und ich möchte diese Sammlung auf dem Laufenden erhalten dadurch, dass immer neue technisch wertvolle und elektrochemisch dargestellte Präparate in die Sammlung hineingelangen. Da sind also Persönlichkeiten nötig, die sich darum bemühen. Dazu ist eine Kommission eingesetzt für das Hofmann-Haus; ich meine die Herren Professor Le Blanc und Professor Elbs. Nun hat sich aber die Schwierigkeit gezeigt, dass die betreffenden Kommissionsmitglieder nicht an Ort und Stelle sind. Es ist immer umständlich, brieflich zu verhandeln. Ich möchte deshalb vorschlagen, dass jemand in Berlin neben mir noch damit beauftragt werde. Herr Dr. Meyerhofer hat sich bisher sehr viel Mühe gegeben, und stelle ich den Antrag, dass Herr Dr. Meyerhofer offiziell in diese Kommission hineingewählt werde, um mir behilflich zu sein. Ist niemand dagegen? Dann kommt jetzt der Vorschlag zur Neuwahl. In dieser Beziehung habe ich anzuführen, dass Herr Wilke, der noch nicht ausscheiden würde, mir brieflich mitgeteilt hat, dass er gern, falls die Gesellschaft ihren Zweck im Sinne des Ostwaldschen Vorschlages, dem er übrigens beistimmt, abändert, sich zurückziehen möchte, weil er meint, dass bessere Kräfte in den Vorstand hineingewählt werden können. Ich habe Herrn Wilke zu bewegen gesucht, dies Vorhaben zurückzunehmen und jedenfalls noch dazubleiben bis zum nächsten Jahr. Derselbe hat sich diesbezüglich nicht so ganz bestimmt ablehnend verhalten, aber nun möchte ich doch die moralische Stütze der Hauptversammlung haben, damit ich mitteilen kann, dass die Gesellschaft grossen Wert darauf legt, dass Herr Wilke wenigstens noch ein Jahr dableibt. (Zustimmung.)

Herr Regierungsrat Professor Dr. v. Buchka: Ich möchte mir den Vorschlag erlauben, dass die Herren, welche ausscheiden, durch Akklamation wiedergewählt werden. Ich glaube nicht, dass die Gesellschaft gerade in diesem Augenblick in bessere Hände gelegt werden könnte, als in die der drei Herren, welche bisher die Geschicke der Gesellschaft geleitet haben.

(Stürmischer Beifall.)

Erster Vorsitzender: Da will ich doch für meine Person, obwohl ich die ehrenvolle Wahl zu schätzen weiss, einwenden, dass die Verhältnisse etwas ungesund sind, wenn immer der Präsident wiedergewählt wird. Der Vorstand muss eine gewisse Stabilität haben. Das Präsidium muss aber gewechselt werden. Der eine Vorsitzende bringt mal dies, der andere mal jenes. Ich habe das Glück gehabt, die Ortsgruppe Zürich zu gründen, die Frage der Lehrstühle für anorganische Chemie einzuleiten; die Zeitschrift-Angelegenheit ist auch geregelt. Ich möchte aber jetzt einen andern Präsidenten sehen, der wieder anderes bringt. Nun ist speziell eine Sache nötig, die ich persönlich nicht zustande bringen kann; das ist die Vertretung der Technik. Ich gehöre bekanntlich der Technik nicht an, und wie Sie aus der Tagesordnung ersehen, gestalten wir uns allmählich zu einer rein wissenschaftlichen Gesellschaft um. Wie ich gestern in meiner kleinen Ansprache zum Ausdruck gebracht habe, müssen wir die beiden Sachen, die Technik und Wissenschaft, als voll- und gleichberechtigt nebeneinander stellen, wie dies der Name unserer Gesellschaft ausspricht. Wir müssen im Präsidium auch einmal jemand haben, der die Technik vertritt. In der Berliner Akademie z. B. haben wir zwei Vorsitzende; der eine ist der Vertreter der mathematischen Wissenschaften, der andere der biologischen. Wir haben gleichfalls zwei Disciplinen, die Technik und die Wissenschaft, zu vertreten, und so glaube ich, dass die gesunde Leitung dahin geht, zwei Vorsitzende zu haben, die miteinander abwechseln, so dass ein Jahr der Vertreter der Technik, und das andere Jahr der Vertreter der Wissenschaft den Vorsitz führt. Dies wollte ich Ihnen anheimstellen, möchte aber die Gesellschaft nicht in Ungelegenheiten bringen, und nehme deshalb die Wahl noch für ein Jahr an. Ich setzte voraus, dass in diesem Jahre dasjenige zustande kommt, was ich angedeutet habe. Ich nehme in diesem Sinne die Wahl unter Dank an. (Lebhafter Beifall.) Dann möchte ich noch fragen, Kollege Ostwald, ob Sie die Neuwahl annehmen?



Geheimrat Dr. Ostwald: Ich nehme die Wahl mit dem wärmsten Dank an und werde mich bemühen, soviel ich von meiner Zeit erübrigen kann, für die Gesellschaft zu verwenden.

Herr Professor Nernst: Ich möchte mich dem, was Kollege Ostwald gesagt hat, auch meinerseits anschliessen.

Erster Vorsitzender: Zu dem Berichte über verstorbene Mitglieder will ich hier doch mitteilen, dass Raoult, der zwar nicht unser Mitglied war, aber durch seine glänzenden Arbeiten uns sehr nahe stand, vor drei Tagen im Alter von 71 Jahren plötzlich verschieden ist. Ich weiss nicht, ob es die Gepflogenheit der Gesellschaft ist, sich zu Ehren eines grossen Verstorbenen von den Sitzen zu erheben, aber es scheint mir doch hier angebracht. (Die Versammlung erhebt sich.) — Es handelt sich nun, meine Herren, um den Versammlungsort für das nächste Jahr. Vorgeschlagen sind Elberfeld und Düsseldorf. Dann möchte sich der Vorstand noch freihalten, falls lokale Verhältnisse eine Abänderung wünschenswert machen, auch eine Aenderung vorzunehmen. Ist jemand dagegen? (Nein.)

Herr Professor Abegg: Ich möchte im Interesse des präzisen Erscheinens der Versammlungsberichte die Bitte an die Herren richten, die Manuskripte hierzulassen, oder sonst schleunigst an meine Breslauer Adresse einsenden zu wollen.

Erster Vorsitzender: Ich bitte Herrn Dr. Goldschmidt nunmehr, den Kassenbericht abzustatten.

Herr Dr. H. Goldschmidt: Unser Kassenführer, Herr Dr. Marquart, ist leider verhindert und hat mich gebeten, den Bericht für ihn zu übernehmen. Ich lese denselben vor, wie ihn mir Herr Dr. Marquart geschrieben hat. (Verliest den Kassenbericht.)

Herr Dr. H. Goldschmidt: Sie werden Ihrem Vorstande sicher beipflichten, dass die Pflege der Zeitschrift unsere vornehmste Aufgabe ist. Wir müssen deshalb auch unsern Redakteur in weitgehendster Weise unterstützen. Herr Professor Abegg, der seine ganze Kraft einsetzt, konnte mit der bisherigen Summe nicht auskommen und hat einen Zuschuss von 1000 Mk. erbeten. Es kann diese Verausgabung aber in heutiger Versammlung gemäss unserer Statuten (da der Gegenstand nicht rechtzeitig auf die Tagesordnung gesetzt werden konnte) nicht beschlossen werden, sondern erst auf der anzuberaumenden ausserordentlichen Generalversammlung. Im Voranschlag ist zweimal ein Posten angesetzt für den internationalen Kongress. Da wir zu gleicher Zeit die Ausstellung in Düsseldorf mit ihren vielen Kongressen haben, ist zu befürchten, dass eins unter dem andern leiden könnte. Es ist deshalb der Vorschlag gemacht, den internationalen Kongress auf 1903 zu verschieben. Ihr Vorstand hat zur Unterstützung des Kongresses einen Betrag von 1000 Mk. angesetzt, welche in zwei Jahresraten von je 500 Mk. zu bestreiten sind. Unsere Vermögensverhältnisse gestatten uns, das noch gerade zu thun.

Erster Vorsitzender: Wünscht jemand das Wort zu diesem Kassenbericht? Bestimmte Anträge sind nicht gestellt, nicht wahr? Wir haben also über nichts abzustimmen.

Herr Dr. Goldschmidt: Ueber die Genehmigung des Voranschlages.

Erster Vorsitzender: Also bitte ich die Gesellschaft, den Voranschlag zu genehmigen. (Hierauf bittet der erste Vorsitzende den Herrn Professor Wagner, Herrn Dr. Marquart schriftlich den Dank für diesen Kassenbericht abzustatten.) Ich frage nun die Gesellschaft, ob ich weitergehen kann, oder ob noch jemand zu Punkt 2 und dem, was damit zusammenhängt, das Wort zu ergreifen wünscht.

Herr Ingenieur Liebenow: Meine Herren! Als uns gestern Herr Geheimrat Dr. Ostwald seinen glänzenden und zielbewussten Vortrag gehalten hat, waren wir alle hingerissen. Ich habe mich zwar gleich zum Wort gemeldet, bin aber dem Ersten Vorsitzenden sehr dankbar dafür, dass er es nicht gesehen hat, da man gestern eine Entgegnung vielleicht als eine Art Profanierung hätte ansehen können. Die Sache



liegt doch so: Als der Wunsch laut wurde, dass der Verein sein Gebiet erweitern möge, hat Herr Geheimrat Ostwald sich viel Mühe gegeben, nach einem neuen Namen für denselben zu suchen. Da fiel mir zunächst gestern das Wort Shakespeares ein: „Was ist ein Name? Was wir Rose nennen, wie es auch heisse, lieblich duftet es stets.“ Ob wir daher Bunsen- oder Elektrochemische Gesellschaft heissen, so hoffe ich doch, dass unsere Arbeiten stets zum Nutzen der Gesellschaft ausfallen sollen. Warum daher den Namen wechseln? Wenn jemand einmal einen guten Namen hat, so giebt er ihn nicht gerne auf. Ich erinnere nur an Bismarck, der seinen alten Namen Bismarck beibehalten hat, obwohl ihm der eines Herzogs von Lauenburg zur Verfügung stand. Meine Herren, ich glaube das Bestreben, in dem Namen alles auszudrücken, rührt von dem organischen Chemiker her, von dem auch in Herrn Geheimrat Ostwald etwas drin stecken mag. Er hat uns gestern selbst einen Namen genannt, der ungefähr so klingt, wie die langen Namen der organischen Chemie, in denen durch zwei bis drei Zeilen die ganze Zusammensetzung des betreffenden Stoffes gleich beschrieben wird. Wir wollen uns in unserer Zusammensetzung aber doch weniger mit solchen Verbindungen vergleichen, stehen vielmehr anderen Verbindungen und Gesellschaften näher, nämlich den technischen Handelsgesellschaften. Wir wollen uns daher fragen, wie es denn die Handelsgesellschaften und Fabriken machen, wenn sie sich erweitern wollen. Meine Herren, dann pflegen sie nicht viel zu reden, sondern im stillen das Weitere in Angriff zu nehmen; sie verkaufen dann plötzlich ganz andere Dinge — und heissen nachher wie vorher. (Hört, hört.) Sie verkaufen ganz andere Dinge, als ihr Name andeutet. Ich meine, den guten Namen, den wir nun einmal angenommen haben, wollen wir behalten; denn wie der Verein auch heisse, wenn er nur etwas Gutes liefert! In der Handelswelt ist es Sitte, nur dann den Namen zu ändern, wenn die alte Gesellschaft abrechnen soll, sei es, weil die Fabrik sich so erweitert, dass die Mittel nicht ausreichen, sei es, weil die Geschäfte schlecht gegangen sind und die neue Gesellschaft die Schulden der alten nicht übernehmen möchte. Ich meine, es wird uns, wenn wir unsern Namen ändern, von mancher Seite entgegengehalten werden: ja warum ändert Ihr denn den Namen? Es ist wohl mit der alten Gesellschaft nicht so recht gegangen. Aus diesem Grunde schon möchte ich wünschen, dass wir unsern Namen beibehalten. Wenn wir uns Bunsen-Gesellschaft nennen, so wird uns immer wieder die Frage vorgelegt werden, wie kommt denn die Bunsen-Gesellschaft dazu, diesen Namen zu führen? Es wäre schon etwas anderes, wenn wir unsern Verein jeweils nach unserm Ersten Vorsitzenden van't Hoff-Verein oder Ostwald-Verein nennen würden, da dann jedermann weiss, dass die Bestrebungen des Vereins auf einem Gebiete liegen, auf dem diese Herren die Grundlagen geschaffen haben. Meine Herren! Ich glaube ferner, dass, wenn wir unsern Namen in eine Bunsen-Gesellschaft umändern, dann der Glaube in der Technik immer mehr um sich greift, dass es sich hier um rein wissenschaftliche Dinge handelt, die verbreitet werden sollen, wenn auch Herr Geheimrat Dr. Ostwald darauf hingewiesen hat, dass Bunsen praktische Dinge geleistet habe. Die Elektrochemie hat ihre grosse praktische Seite. Hier auf unseren Versammlungen aber werden immer mehr theoretische Vorträge angemeldet, und Techniker, die die früheren Versammlungen regelmässig besuchten, bleiben fort. Wir haben von Herrn Heraeus gestern Abend schon gehört, dass er gehofft, dass nach dieser Seite die Erweiterung des Vereins geplant sei. Vielleicht wird von den Technikern der Vorschlag des Herrn van't Hoff dankbar begrüsst, dass abwechselnd ein Techniker und ein Theoretiker Vorsitzender sein soll; vielleicht kommen sie dann wieder mehr und melden selbst Vorträge an. — Die Erweiterung, auch auf andere Gebiete der physikalischen Chemie übergreifen zu dürfen, scheint mir ohne weiteres erlaubt, da die Elektrochemie überall so eng mit denselben zusammenhängt, dass man dadurch kaum abschweift. Wegen der Namensänderung aber möchte ich beantragen, da es mit diesem Beschluss keine so grosse Eile hat, die ganze Sache auf ein Jahr zu vertagen.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald: Meine Herren! Entsprechend dem Hauptzwecke meines gestrigen Vortrages, hat der Antrag auf Erweiterung der



Ziele der Gesellschaft und Namensänderung nicht in der üblichen Form gestellt werden können. Ich habe es in Form einer Denkschrift unserm Vorstande gestellt. Es mag sein, dass dadurch eine Anzahl von Missverständnissen entstanden ist, die Herr Liebenow in seinem scherzhaften Vortrage eben zum Ausdruck brachte. Er hat bewiesen, dass es auf den Namen gar nicht ankommt, und dass es bedenklich wäre, denselben zu ändern. Ich möchte ein Beispiel hereinziehen und nur darauf hinweisen, dass der Verein deutscher Chemiker seinen Namen vor einigen Jahren geändert hat, indem er vorher Verein für angewandte Chemie geheissen hat. Trotzdem ist seine Mitgliederzahl nicht zurückgegangen, sondern vielmehr vorwärts gekommen. Also nach dieser Seite liegen keine Bedenken vor. Und damit kann ich die übrigen wohl mehr allegorischen Erörterungen auf sich beruhen lassen, und ich bitte um Ihre Aufmerksamkeit, um Ihnen diese Denkschrift vorlesen zu dürfen. Ich bitte Sie um Entschuldigung, wenn ich nochmals wiederhole, was ich gestern schon erwähnt habe. (Liest die Denkschrift):

Die Elektrochemische Gesellschaft ist gegründet worden, um der eben im Aufblühen begriffenen elektrochemischen Wissenschaft und Technik einen Boden zu schaffen, auf welchem sich beide vereinigen und gemeinsam um so wirksamer ihre Zwecke fördern können. Dieses Ziel ist im wesentlichen erreicht worden.

In derselben Lage, wie die Elektrochemie, befinden sich indessen noch grosse weitere Gebiete, nämlich alle, für welche die in jüngster Zeit entwickelte physikalische Chemie in Frage kommt. Dass diese Gebiete nach einer ähnlichen Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Technik verlangen, ist unzweifelhaft. Es hat sich dies bereits in den Versammlungen der Elektrochemischen Gesellschaft gezeigt, wo beispielsweise die mit der Elektrochemie nur in lockerem Zusammenhange stehenden Arbeiten H. Goldschmidts über die Reduktion der Metalloxyde mittels Aluminium auf der Leipziger Versammlung nicht nur mitgeteilt, sondern auch mit dem lebhaftesten Interesse entgegengenommen worden sind. Ein anderes Beispiel ist die Vorführung der flüssigen Luft durch C. Linde auf der Münchener Versammlung, und so liessen sich noch mehrere anführen.

Die Erscheinungen zeigen zunächst, dass auch in anderen Gebieten der angewandten physikalischen Chemie ein Bedürfnis nach einem ähnlichen Boden gemeinsamer Arbeit vorhanden ist. Diesem Bedürfnis kann auf zweierlei Weise genügt werden: indem man jenen Gebieten überlässt, sich selbst die erforderlichen Organe für den Zweck zu verschaffen, oder indem eine der vorhandenen Gesellschaften ihren Rahmen derart erweitert, dass auch jenen Bedürfnissen genügt werden kann.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass der zweite Weg so lange der bessere sein wird, bis das Gesamtgebiet so gross geworden ist, dass es durch ein einziges derartiges Organ nicht mehr bewältigt werden kann. Dass ein solcher Zustand bei der elektrochemischen Gesellschaft erreicht ist oder auch nur in naher Aussicht steht, kann keineswegs behauptet werden; macht sich doch umgekehrt gerade eine gewisse Ernüchterung bezüglich des Erreichten und als erreichbar Angesehenen innerhalb der Elektrochemie selbst geltend.

Anderseits liegen, wie aus den erwähnten Beispielen hervorgeht, auf der Grenze zwischen Physik und Chemie technische Bestrebungen und Erfolge von grosser Wichtigkeit und Ausdehnung schon jetzt vor. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass diese Gebiete sich entsprechende Organe schaffen werden, sobald das Bedürfnis danach einigermaassen lebhaft empfunden werden wird. Wenn daher einer allzufrühen Teilung und den damit verbundenen Schädigungen des jungen Organismus vorgebeugt werden soll, so ist es ein Recht und eine Pflicht der bereits organisierten und in erspriesslicher Thätigkeit befindlichen Elektrochemischen Gesellschaft, ihrerseits sich einem solchen Zwecke darzubieten und sich eine Form zu geben, in welcher sie diesen Zweck erreichen kann.

Daraus ergiebt sich der Vorschlag einer Erweiterung der Elektrochemischen Gesellschaft in eine Gesellschaft zur Pflege der wissenschaftlichen wie angewandten physikalischen Chemie. Die Gesellschaft braucht hierbei an ihren Satzungen nur sehr wenig zu ändern; dahin gehende Vorschläge werden am Ende dieser Denkschrift mitgeteilt werden. Auch wäre mit dieser Erweiterung



keine Aenderung ihrer Richtung verbunden. Nach wie vor ist ihr wesentlichster Zweck die Verbindung der wissenschaftlichen Fortschritte mit den technischen. Was sich ändert, ist nur die Breite der Front, in welcher sie ihren alten Kurs steuert.

Da die eben angegebene Bezeichnung der künftigen Zwecke der Gesellschaft einen zu langen Namen ergiebt, so wird vorgeschlagen, dass die Gesellschaft statt desselben den kurzen und ebenso bezeichnenden Namen „Deutsche Bunsen-Gesellschaft" annimmt. Mit dem Namen Bunsen sind nicht nur entscheidende elektrische Fortschritte verbunden, sondern es ist in ihm ebenso eine Kennzeichnung der weiteren Ziele der Gesellschaft enthalten. Hat doch Bunsen mehr als irgend ein anderer Forscher wissenschaftliche und technische Fortschritte miteinander zu verbinden gewusst, während gleichzeitig die Mannigfaltigkeit und Kühnheit der Aufgaben, die er sich stellte und deren Lösung die Welt ihm verdankt, am besten den Geist kennzeichnet, in dem die Gesellschaft ihre Bestrebungen führen und den sie in ihren Mitgliedern lebendig erhalten soll.

Die bei der vorgeschlagenen Erweiterung vorzunehmenden Aenderungen der Satzungen sind folgende:

§ 1. Der Verein führt den Namen „Deutsche Bunsen-Gesellschaft" u. s. w.

§ 2. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft bezweckt die Pflege und Förderung der gesamten physikalischen Chemie in wissenschaftlicher, technischer und wirtschaftlicher Beziehung, und strebt hier insbesondere eine möglichst innige Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Technik an. Dies geschieht u. s. w.

Herr Dr. Bredig-Leipzig: Meine Herren! Ich ergreife das Wort, um der Entstehung einiger Missverständnisse über den Zweck und die Ziele des Erweiterungsvorschlages vorzubeugen. Dieser Vorschlag soll ja gerade auch demselben Wunsche entgegenkommen, der aus den Aeusserungen von Herrn Liebenow hervortritt. Gerade weil auch die Theoretiker das lebhafteste Bedürfnis empfinden, in noch viel innigeren und ausgedehnteren Kontakt auf allen möglichen Gebieten mit den Technikern zu kommen, gerade deshalb ist es aufs dringendste erwünscht, die Ziele unseres Vereines nicht mehr auf die Elektrochemie allein beschränkt zu lassen. Ich glaube nicht zu viel zu behaupten, wenn ich sage, dass die physikalische Chemie in ihrer allgemeinsten Form die ausgiebigste Verwertung in der Technik erwarten darf. Es handelt sich hierbei durchaus nicht um graue Theorie und um rein akademische Fragen, die in der Deutschen Bunsengesellschaft zu erörtern wären, sondern es sind gerade die allgemeinsten physikalisch-chemischen Probleme technischer Art, die eben nicht mehr unter den Begriff Elektrochemie allein passen.

So möchte ich z. B. daran erinnern, dass gerade in neuester Zeit das Ausland mit Erfolg daran geht, die Lehre vom chemischen Gleichgewichte und von der Phasenregel auf die wichtigsten technischen Erscheinungen an Stahl und Eisen, am Nickelstahl u. s. w. anzuwenden. Ich brauche Sie hier nur an die schönen Untersuchungen von Le Chatelier, Bakhuis-Roozeboom, Roberts-Austen, Osmond, Guillaume, Jüptner u. a. zu erinnern, welche durchaus den Bedürfnissen der Technik entsprungen sind. Diese Fragen wurden von den ausländischen Ingenieuren in England für wichtig genug gehalten, um besonderen offiziellen Kommissionen zur Bearbeitung und Publikation übertragen zu werden[1]).

Dass die Kontaktchemie in einer Entwickelung begriffen ist, die die Lehre von der Katalyse auch zum Mittelpunkt wichtiger technischer Fragen macht, brauche ich Ihnen wohl kaum erst ins Gedächtnis zu rufen. Die Umwälzungen im Gebiete der Schwefelsäure-Industrie zeigen das ja deutlich. Ich verweise Sie ferner auf den interessanten Vortrag von Brunk über die technische Indigosynthese bei der Einweihung des Hofmann-Hauses. Die Oxydation des Naphthalins zu der für diese Synthese notwendigen Phtalsäure wurde technisch erst durch die beim Zerbrechen eines Thermometers gemachte Entdeckung Sappers möglich, dass hier das Quecksilber ein vortrefflicher Katalysator der Oxydation war. Das sind alles Vorgänge, die zwar

1) Vergl. Report to the Alloys Research Committee. Proceedings of the Institution of Mechanical Ingineers 4. Februar 1897. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 437.



nicht der Elektrochemie, wohl aber der physikalischen Chemie in dem Sinne, wie sie von Bunsen betrieben wurde, angehören. Ebenso ist die ganze Beleuchtungsindustrie eine physikalisch-chemische, wie Ihnen die Namen Bunte und Auer in Verknüpfung mit den Namen Wien, Planck und Nernst zeigen. Die grosse Industrie der Kältemaschinen beruht auf ähnlicher Verknüpfung technischer und theoretischer Bestrebungen, wie sie in den Namen Linde, Hampson, Dewar, Joule, Lord Kelvin, Clausius, Carnot u. a. ausgedrückt sind. Die ganze Sprengstoffindustrie dürfte sich zu einer physikalisch-chemischen Wissenschaft auf Grund der Lehren vom chemischen Gleichgewicht und der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen und Drucken entwickeln lassen, wie uns die Untersuchungen eines Bunsen, eines Berthelot, Vieille, Dixon, van't Hoff u. a. zeigen. Die Industrie der Stassfurter Salze wird bereits von unserem Vorsitzenden theoretisch bearbeitet, und wenn Sie in irgend ein Lehrbuch der Mineralsynthese schauen, so werden Sie finden, wie viele Probleme über das Gleichgewicht in Silikatschmelzen der physikalisch-chemischen Bearbeitung im Interesse der Geologie, der Glasindustrie und der keramischen Industrieen harren.

Aber das alles sind Fragen, die wir Theoretiker allein nicht übersehen können. Hierzu bedürfen wir der intensivsten Mitarbeit der Herren in der Technik, und gerade die Deutsche Bunsen-Gesellschaft soll uns die gemeinsame Arbeitsstätte und Anregung dafür bieten.

Die Herren aus der Technik sind meistens im Besitze eines ausgiebigen Beobachtungsmateriales, das der physikalisch-chemischen Ausarbeitung harrt. Aber die Herren aus der Technik halten mit demselben meistens aus Bescheidenheit oder gebotener gewerblicher Diskretion zurück. In der Deutschen Bunsen-Gesellschaft aber sollen gerade solche Aufgaben, ebenso wie bisher die elektrochemischen, angeregt und besprochen werden. Hier soll gerade die gegenseitige Befruchtung von Wissenschaft und Technik in viel ausgedehnterem Maasse als bisher stattfinden. Wir Theoretiker wünschen eben gerade, dass die Herren aus der Technik mit ihren vielseitigen Erfahrungen kommen und uns ihre Probleme in allen Zweigen der physikalischen Chemie stellen sollen. Gerade die graue Theorie soll meines Erachtens durch den Antrag des Herrn Professor Ostwald in ihren Schranken gehalten werden, indem wir neben der Elektrochemie noch viele andere Berührungspunkte mit der Technik infolge der Erweiterung unserer Ziele zu bekommen suchen. Gerade weil wir das Ziel unserer Gesellschaft nicht darauf beschränkt sehen wollen, nur die ja an sich unentbehrliche Ionentheorie auf die Elektrochemie in theoretischen Vorträgen anzuwenden, gerade weil unsere Gesellschaft grössere und allgemeinere Ziele im Auge hat, weil wir, Hand in Hand mit den Technikern, alle Hilfsmittel der physikalischen Chemie fruchtbar machen wollen, deshalb bitte ich Sie, den Antrag von Herrn Geheimrat Dr. Ostwald zu unterstützen.

Herr Dr. H. Goldschmidt: Dass die Techniker, die sicher weniger als 50% der Gesellschaft bilden, sich hier nicht in gleichem Maasse an den Vorträgen beteiligen können, wie die Theoretiker, ist wohl selbstverständlich. Es ist dies deshalb so ausserordentlich schwierig, weil der Techniker, und gerade der chemische, „nicht aus der Schule plaudern" darf. In den technischen Vereinen, die sich mit den Ingenieurwissenschaften beschäftigen, sind die Vorträge überwiegend technischer Natur, weil diese Techniker viel mehr in der Lage sind, über ihre Betriebe Auskunft zu geben, als wir Chemiker. Auf der diesmaligen Hauptversammlung sind aber die technischen Vorträge doch wahrlich nicht so schlecht bestellt gewesen! Wir haben Vorträge gehört von Winteler und Professor Le Blanc. Es waren dies Themata aus der praktischen Elektrochemie, die wir alle mit hochgradigem Interesse verfolgen. Ich glaube, es wird schwer sein, auf der Hauptversammlung mehr von Vorträgen aus der Praxis zu verlangen! Wir müssen uns trotzdem weiter bemühen, noch mehr Vorträge aus der Technik heranzuholen. Meine Herren! Es wird dies immer eine ausserordentlich grosse Schwierigkeit haben; vielleicht gelingt es uns aber gerade unter der neuen Marschweise des Vereins, der ein grosses Programm aufgestellt hat, weitere technische Kreise zu interessieren und aus diesen Vorträge über Dinge zu erhalten, die nicht geheim gehalten werden müssen. Ich möchte



nur die Legierungskunst erwähnen, wo manches geboten werden kann, was auch von wissenschaftlichem Interesse sein dürfte.

Herr Ingenieur Liebenow: Ich bin dem Herrn Dr. Bredig ausserordentlich zu Dank verflichtet für seine Auseinandersetzung. Ich stand seinem Antrag nicht unsympathisch gegenüber. Herr Professor Ostwald hat es doch wohl etwas zu theoretisch dargestellt, dass der Chemiker, um auf dem Laufenden zu bleiben, jeden Tag sieben Seiten physikalischer Zeitschriften durchzulesen habe. Man dachte also unwillkürlich, dass diese sieben Seiten durch die Vereinsvorträge vielleicht auf sechs beschränkt werden sollten. Das muss ich sagen, das hat die Techniker nicht so befriedigt, denn gerade diese ganz theoretischen Auseinandersetzungen nützen ihm direkt nicht viel. Er wird auf einen Teil der Details gern verzichten, wenn er mehr aus der Praxis erfahren kann. Ebenso ist es, wie gesagt, an sich ziemlich gleich, wie der Verein heisse, aber wenn man einen guten Namen hat, soll man ihn behalten. Ich will mich durchaus nicht völlig ablehnend verhalten, doch muss ich glauben, dass der Verein sich in technische Kreise, in die er noch nicht eingeführt ist, leichter einführen lässt, wenn der Name, den er jetzt hat, bestehen bleibt.

Herr Professor M. Le Blanc: Ich möchte die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne zu betonen, dass ich auf Grund meiner praktischen Thätigkeit den Ausführungen von Herrn Dr. Bredig nur völlig beistimmen kann. Es liegt in der That in der Technik für die Anwendung der physikalischen Chemie ein weites Feld vor, und ich bin überzeugt, dass diejenigen Fabriken, welche diese Anwendung richtig organisieren, reichen Gewinn erzielen werden. Es dürfte wohl von Interesse sein, wenn ich bei dieser Gelegenheit mitteile, dass ich vor $4\frac{1}{2}$ Jahren bei meinem Eintritt in die Höchster Farbwerke damit begann, mit einem speziellen Mitarbeiter elektrochemische Probleme zu bearbeiten, und vor kurzem mit fünf Mitarbeitern aufgehört habe, und zwar lagen schliesslich zwei Drittel unserer Arbeiten auf allgemein physikalisch-chemischem Gebiet.

Gerade für unsere Gesellschaft wäre es eine schöne Aufgabe, führend vorzugehen und gewissermassen die Praxis darauf hinzuweisen, dass hier ein neues Wissenschaftsgebiet der Erschliessung für die Praxis im wesentlichen noch harrt. Zur wirksameren Uebernahme der Führung erachte ich eine Namensänderung, die die neuen, weiter gesteckten Ziele zum Ausdruck bringt, für angebracht.

Herr Professor Nernst: In einem Punkte scheint volle Einigkeit zu herrschen; es hat sich keine Stimme gegen die Erweiterung unserer Ziele erhoben. Wir sind aber nicht einig, ob eine neue Namensgebung erfolgen soll; es ist dies eine Frage, die wir hier wohl nicht entscheiden können. Wenn ich meine Ansicht äussern darf, dann wüsste ich jetzt keinen anderen Namen, als den von Herrn Professor Ostwald vorgeschlagenen, wie auch anderseits im Vorstande in der Vorberatung kein besserer gefunden wurde. Vielleicht empfiehlt es sich aber, dies in einer erweiterten Kommission noch einmal zu beraten.

Herr Ingenieur Liebenow: Ich möchte mich kurz dagegen aussprechen. Ich glaube, dass die Frage nicht so bedeutend ist, dass man noch einer besonderen Kommission bedarf. Ich habe meine Gründe dargelegt. Sollten sie nicht so überzeugend sein, die jetzige Kommission zu einem anderen Beschluss umzustimmen, so bescheide ich mich und erkläre ausdrücklich: so wichtig erscheint mir die Angelegenheit der Namensänderung nicht, dass ich nicht etwa ebenso gerne in den Verein ginge, wenn er Bunsen-Gesellschaft hiesse.

Herr Professor Abegg: Ich möchte mir im Anschluss an die Ausführungen von Herrn Professor Nernst den Antrag erlauben, dass der Vorschlag irgend welcher Namen für die Gesellschaft seitens der Mitglieder an den Vorstand erwünscht wäre. Es würde dann neben einer grossen Reihe von Vorschlägen, die nicht diskutiert zu werden brauchten, gewiss auch einige gute kommen.

Erster Vorsitzender: Es ist also jetzt ein bestimmter Antrag gestellt, und ich bitte um genaue Formulierung.

Herr Professor Abegg: Ich würde also vorschlagen: „Der Vorstand bittet die Mitglieder



der Gesellschaft um Vorschläge für eine eventuelle Namensänderung im gegebenen Sinne bis zum Herbst".

Herr Geheimrat Ostwald: Vielleicht wird der Zweck dadurch erreicht, dass der Vorstand augenblicklich der Gesellschaft gegenüber die Bitte ausspricht, etwaige neue Gesichtspunkte dem Ersten Vorsitzenden schriftlich einzureichen. Es geschieht dann, was Herr Professor Abegg anstrebt.

Erster Vorsitzender: In welcher Weise soll diese Frage den Mitgliedern vorgelegt werden?

Herr Professor Ostwald: Diese Diskussion steht ja im Protokoll, auf das dann in den geschäftlichen Mitteilungen besonders hingewiesen werden kann.

Erster Vorsitzender: Wir haben schon gestern beschlossen, dass eine ausserordentliche Versammlung in Hamburg stattfinden soll, wo dieser Antrag zur Abstimmung kommen wird.

Herr Ingenieur Liebenow: Ich ziehe meinen Antrag zurück.

Erster Vorsitzender: Ich möchte diese Diskussion nicht schliessen, ohne Herrn Geheimrat Ostwald im Namen der Gesellschaft noch einmal zu danken für die Anregung, da wir, wie Herr Professor Nernst bereits gesagt hat, alle einig sind darin, dass die Gesellschaft im Sinne Ihres Antrages entwicklungsfähig ist. Es handelt sich nur um die geeignete Form. Jedenfalls danken wir ihm sehr für seine Mühe. (Beifall.)

Herr Professor Dr. Wagner: Meine Herren! Ich möchte noch einmal auf einen Punkt hinweisen. Bisher hat unsere Zeitschrift mit dem 1. Juli begonnen, was manchen Uebelstand hat. Es ist beschlossen, den laufenden Jahrgang bis zum 1. Januar 1902 zu erstrecken und später auch das Vereinsjahr mit dem Kalenderjahr in Einklang zu bringen.

Erster Vorsitzender: Da möchte ich jetzt den Herrn Heraeus bitten, das Wort zu ergreifen.

(Vortragender zeigt eine neue Platinelektrode von sehr geringem Gewicht bei grosser Oberfläche.)

Erster Vorsitzender: Ich gehe nun weiter in der Tagesordnung, indem ich wieder das 20 Minutensystem einführe, und bitte Herrn von Lieben, zu seinem Vortrag das Wort zu ergreifen.

Herr Professor Nernst: Einleitung zum Vortrag von Lieben. Der Vortragende erläutert die Theorie und Entstehung des elektrochemischen Phonographen (vergl. diese Zeitschrift 7, 533).

(Grosser Beifall.)

Erster Vorsitzender: Ich möchte Herrn von Lieben gratulieren zu dem glänzenden Erfolg. Wünscht jemand das Wort zu diesem Vortrag?

Herr Dr. Brode-Karlsruhe: Liesse sich vielleicht der Apparat auch technisch wertvoll dadurch gestalten, dass — vollkommen analog dem photographischen Prozess — zuerst eine latente Aufnahme gemacht, diese elektrochemische Reaktion alsdann entwickelt und nötigenfalls auch fixiert wird? Es erscheint mir sehr wohl möglich, dass die nach einem derartigen Verfahren hergestellten Aufnahmen des Gesprochenen beliebig oft reproduziert werden können.

Herr Professor Nernst: Ich möchte diesem Gedanken vollkommen beistimmen. Was aber die praktische Verwendung anbelangt, so glaube ich nicht daran. Dieser Apparat ist nass, und nasse Apparate eignen sich schlecht für die Praxis.

Erster Vorsitzender: Sie haben namens Edison gesagt, das Arbeiten mit nassen Apparaten gehe nicht. Ich habe aber in Paris bei der Edison-Ausstellung gesehen, dass man mit nassen Apparaten einen glänzenden Erfolg erzielt hat, der darin bestand, dass eine Scheibe, die unter Einfluss eines belastenden Zuges war, sagen wir eines belastenden Gewichtes, sich nicht bewegte, wegen der Reibung. Diese Reibung entstand durch ein angedrücktes Stück Papier,



getränkt mit verdünnter Schwefelsäure. Die andrückende Feder war ein Pol, die Scheibe bildete den andern Pol eines nach Bedarf zu schliessenden Stromkreises. Sobald nun durch dieses Papier der geringste Strom hindurchging, wurde die Reibung derart vermindert, dass die Scheibe anfing, sich zu drehen; und es ist die Möglichkeit gegeben, den anderen Strom zu schliessen. Dieses Prinzip (motographic principle) ist angewandt worden bei der Kabeltelegraphie zwischen Europa und Amerika, und hat einer Gesellschaft zum Siege verholfen und eine andere dabei zu Grunde gerichtet.

Herr Geheimrat Ostwald: Ich freue mich sehr, dass diese nahezu vergessene Beobachtung Edisons zur Diskussion gelangt ist. Mich hat diese Sache lange beschäftigt, sie ist aber liegen geblieben. Der Versuch ist also, um ihn noch einmal anzudeuten, dass auf einer grossen Platinfläche ein schwefelsaures Papier liegt, und dass eine Platinkugel dagegengedrückt wird. Dies wird in einen Stromkreis geschaltet, wodurch die Reibung sich durch die Polarisation vermindert. Diese Verminderung ist, wie nachgewiesen, unabhängig von der Richtung des Stromes. Sowohl ein absteigender wie ansteigender Strom vermindert die Reibung. Edison hat dies darauf zurückgeführt, dass eine Gashülle durch die Elektrolyse an dieser Stelle entsteht. Nun haben wir hier eine der wenigen Oberflächenerscheinungen, die einen Schluss auf den Zustand der Oberfläche gestatten, und daher auch den, dass beim Maximum der Reibung der Potentialunterschied Null ist. Dies wäre einer der wenigen Fälle, wo man einzelne Potentiale messen kann.

Erster Vorsitzender: Dann kommen wir zu Punkt 3 der heutigen Tagesordnung, und bitte ich Herrn Dr. Löb zu seinem Vortrag. (Nicht anwesend.)

Dann kommt Punkt 4: Herrn Dr. Bose bitte ich zu seinem Vortrag.

Herr Privatdozent Dr. Emil Bose-Breslau:

ÜBER DIE FREIE BILDUNGSENERGIE DES WASSERS UND ÜBER EINE NEUE LICHTEMPFINDLICHE ELEKTRODE.

Zahlreiche Beobachtungen und Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass der Wert von 1,08 Volt für die elektromotorische Kraft, welche der reversiblen Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas entspricht, sicherlich zu niedrig ist. Dies hat seinen Hauptgrund wohl darin, dass an der Sauerstoffelektrode des Groveschen Gaselements nur sehr langsam der Gleichgewichtszustand erreicht wird, welcher einerseits die völlige Sättigung des unangreifbaren Elektodenmetalls mit Sauerstoff, anderseits die Herstellung einer gewissen Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoffsuperoxyd verlangt. Ich möchte zunächst den Gang der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte kurz angeben:

Smale: Säuren	.	1,073,	
Basen	.	1,094,	
Bose I	. . . .	1,106,	
Wilsmore	. .	1,120 bis 1,121.	25,0°,
Czepinsky	. .	1,120,	
Bose II: Mittel	.	1,1227	25,0°.
Max.	.	1,1242	

Da nun durchaus nicht abzusehen war, wie weit man sich hier noch von dem wahren Wert befand (das zeigen die sehr langsam ansteigenden Werte von Kurve 3 in Tafel I, Fig. 219), so war es von besonderer Wichtigkeit, zunächst einmal einen oberen Grenzwert zu erlangen. Dies sollte durch elektrolytisches Beladen der Elektroden mit den Gasen erreicht werden. Die Gaselemente wurden also mit sehr kleinen Stromdichten längere Zeit aufgeladen und alsdann der Verlauf der E. M. K. verfolgt. Es zeigte sich, dass die Beladung eine sehr andauernde sein musste, um zum Ziele zu gelangen, denn ein Element, das bei 450 qcm Elektrodenfläche fünf Tage lang mit 0,002 Ampère aufgeladen war, war noch durchaus nicht gesättigt, wie dies aus der Kurve 1 auf Tafel I hervorgeht. Die E. M. K. fiel im Laufe von 13 Tagen gleichmässig ab bis unter die Werte, welche ansteigend erreicht worden waren. Wesentlich anders gestaltete sich der Verlauf der Ueberladung, als ein genau gleiches Element etwa 19 Tage lang durch einen Strom von 0,008 Ampère aufgeladen wurde

(diesem Strom entsprach bei einer Elektrodenfläche von etwa 450 qcm platinierter Platinfläche eine Stromdichte von weniger als 2 Milliampère auf 100 qcm platiniertes Platin). Der Abfall der elektromotorischen Kraft vollzog sich hier sehr viel langsamer, und nach etwa 32 Tagen trat eine etwa zehntägige Periode ein, während welcher die E. M. K. des Elements fast völlig konstant blieb.

Da aber die Abdichtung der zu diesen Versuchen gebrauchten Elemente nicht derart war, dass die Reinheit und der Druck der Gase auf so lange Versuchsdauern hinaus gewährleistet war, so begann die elektromotorische Kraft des Elements allmählich weiter abzufallen, war aber

Tafel I.

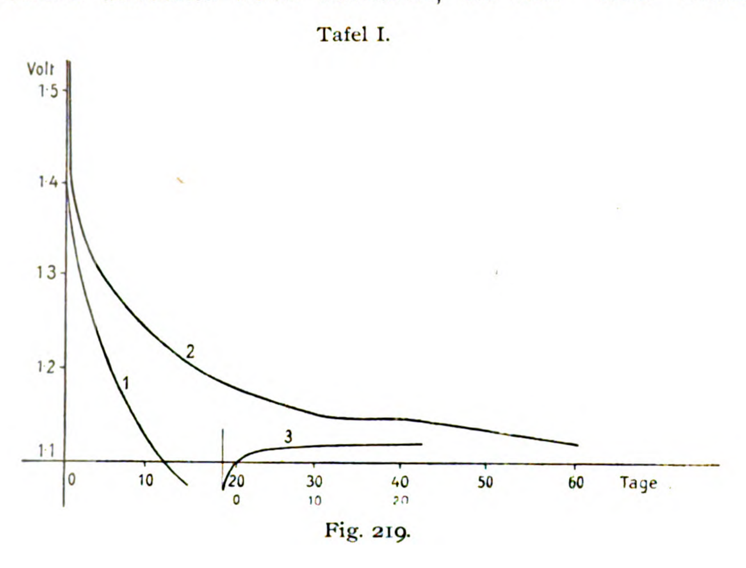


Fig. 219.

auch nach 60 Tagen noch höher als die höchsten ansteigend erreichten Werte. Wir werden daher berechtigt sein, in der Periode grösster Konstanz einen oberen Grenzwert für die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette zu erblicken. Durch eingehende Diskussion meines bisherigen Beobachtungsmaterials gelangte ich zu dem Resultate, dass als obere Grenze für die elektromotorische Kraft, die dem reversiblen Prozess der Wasserbildung zukommt, bei einem Gasdruck von 760 mm und einer Temperatur von 25,0°:

$$E_{25}^{760} = 1{,}1542 \text{ Volt}$$

anzunehmen ist.

Nehmen wir als untere Grenze dazu den von mir gemessenen Maximalwert von

$$E_{25}^{760} = 1{,}1242 \text{ Volt},$$

so dürften wir als vorläufig sicherste Eingrenzung den Wert

$$E = 1{,}1392 \pm 0{,}0150 \text{ Volt}$$

annehmen können.

Damit ist der Wert der freien Bildungsenergie des Wassers auf:

$$52654 \pm 693 \text{ Kalorien}$$

eingegrenzt.

Um nun über die Rolle des Elektrodenmetalls nähere Aufklärung zu erhalten, hatte ich unter anderen auch ein Element mit Goldelektroden gebaut. Dasselbe hatte etwa die Form der beistehenden Fig. 220. Die beiden Elektrodenräume waren durch eine enge Thermometerkapillare verbunden. Die Gasableitungsröhren mündeten in Kapillaren unter Wasser, die nach beendeter Ladung ab-

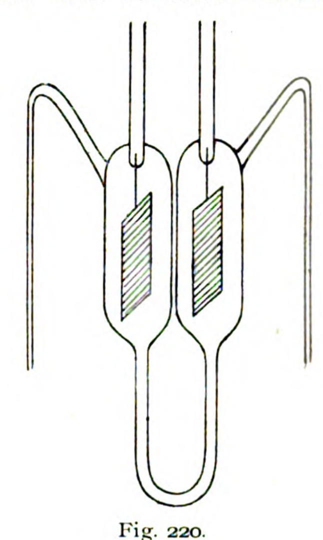


Fig. 220.

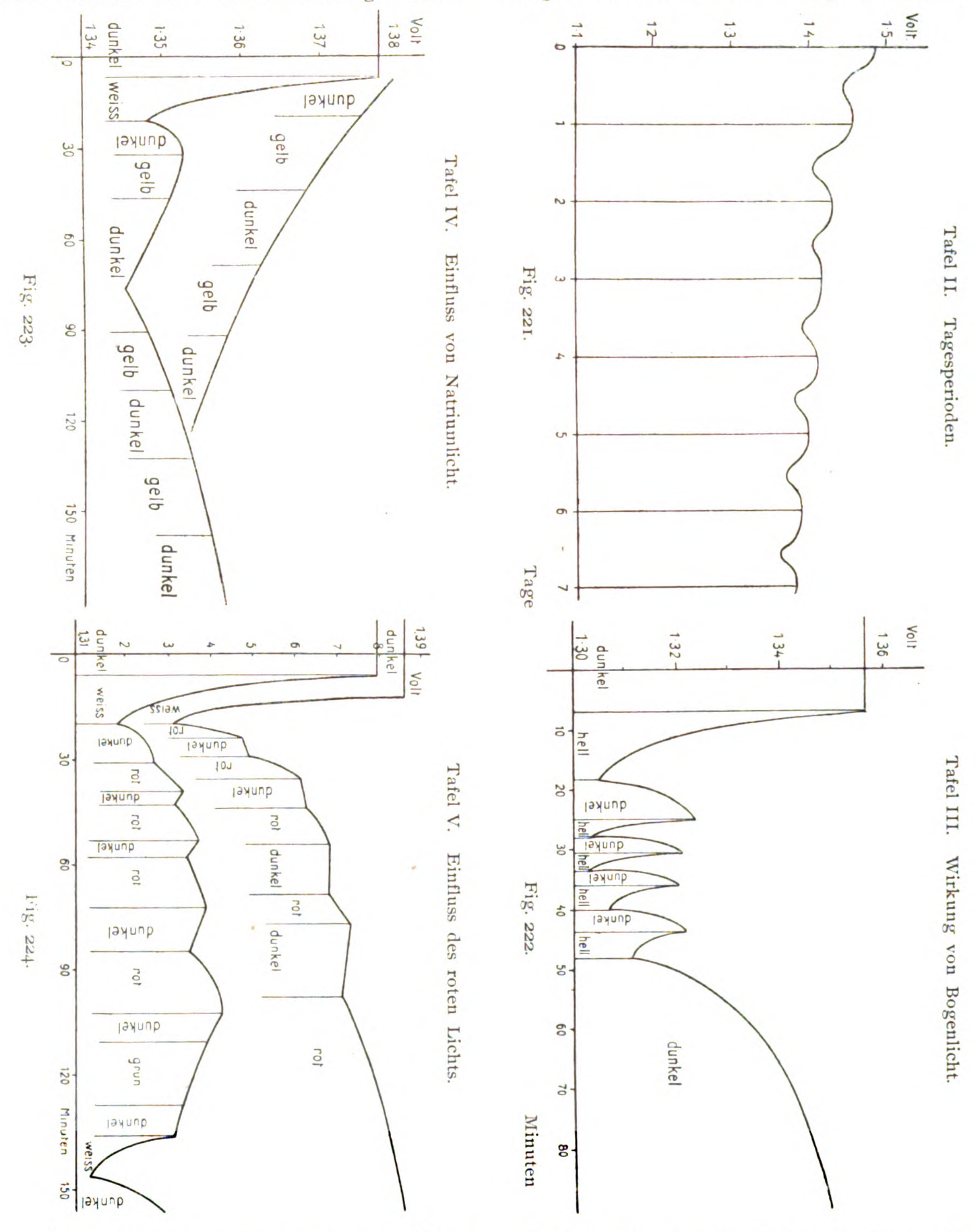
geschmolzen wurden. Das Element war mit reinster verdünnter Schwefelsäure beschickt und wurde 16 Tage lang mit Hilfe der Lichtspannung von 110 Volt aufgeladen, wobei die Stromstärke im Mittel 0,018 Ampère betrug. Die Stromdichte war im Mittel 0,054 Ampère auf 100 qcm.

Während der Ladungszeit vollzogen sich nun an beiden Elektroden eigentümliche Veränderungen. Der Vorgang an der Anode ist an kleinen Goldelektroden schon vor mehreren Jahren einmal von Herrn Professor Streintz beobachtet worden und besteht in der Bildung einer rötlichgelben, durchsichtigen, anscheinend kolloïdalen Schicht, die sich teilweise in Fetzen von der Elektrode löst und von Herrn Professor Streintz seiner Zeit als ein Goldhydroxyd angesprochen worden ist.

Meines Wissens noch nicht beobachtet ist dagegen der Vorgang, der sich an der Gold-



kathode durch die dauernde Beladung mit Wasserstoff vollzieht. Die Elektrode wird schwammig, nimmt erheblich an Volum zu und zeigt schliesslich eine schöne, matte, samtbraune Farbe, ähnlich der des durch Ferrosalze aus Lösungen gefällten Goldes. Nach Abschluss der Ladezeit verfolgte ich nun auch bei diesem Element den zeitlichen Verlauf der elektromotorischen Kraft, und hier zeigte sich dann sehr bald, dass dieselbe eine tägliche Periode hatte, indem stets morgens mit zunehmender Helligkeit die elektromotorische Kraft sank, in den dunkleren Nachmittagsstunden wieder stieg (Tafel II, Fig. 221). Sobald das Element ins Dunkle gebracht wurde, hörten die Schwankungen auf. Durch abwechselndes Verdunkeln beider Elektroden konnte



Tafel II. Tagesperioden. Fig. 221.

Tafel III. Wirkung von Bogenlicht. Fig. 222.

Tafel IV. Einfluss von Natriumlicht. Fig. 223.

Tafel V. Einfluss des roten Lichts. Fig. 224.

leicht festgestellt werden, dass Lichtempfindlichkeit lediglich an der Sauerstoffelektrode vorliegt, an welcher sich der rötliche, kolloïdale Uebergang befindet.

Die Aenderungen des Oxydationspotentials an dieser Elektrode betragen im Maximum mehr als 0,1 Volt und setzen bei einigermaassen starken Lichtunterschieden ohne merkliche Induktionszeit ein, während bei schwachen Beleuchtungsänderungen eine solche ziemlich deutlich ist und die E. M. K. alsdann merklich nachhinkt. Ich möchte Ihnen nun in Kürze durch einige Erklärungen und Tafeln die hauptsächlichsten Eigenschaften der Elektrode demonstrieren. Tafel III (Fig. 222) zeigt die Aenderung, die bei abwechselnder Beleuchtung mit Bogenlicht und Dunkelheit eintreten. Bei jeder Belichtungsänderung strebt die Elektrode schliesslich asymptotisch einem neuen Gleichgewichtszustande zu. Die nächste Tafel IV (Fig. 223) zeigt die Einflusslosigkeit von Natriumlicht. Der jeweilige Verlauf der E. M. K. wird durch Wechsel von Dunkelheit und intensivstem Natriumlicht nicht im geringsten verändert. Dasselbe gilt vom grünen Licht. Es zeigte sich weiterhin, dass im wesentlichen das violette Ende des sichtbaren Spektrums die elektromotorische Kraft erniedrigt. Ultraviolette Strahlen können keine grosse Rolle spielen, da nach Anlage der Versuche dieselben durch dickes Glas wohl zum weitaus grössten Teil obsorbiert sein mussten. Dagegen haben merkwürdigerweise die roten Strahlen, und zwar sowohl das sichtbare Spektralrot als auch die angrenzenden, dem Auge nicht mehr sichtbaren Strahlen die entgegengesetzte Wirkung wie das violette Ende des Spektrums. Sie treiben die E. M. K. in die Höhe, wie dies aus Tafel V (Fig. 224) (abwechselnde Dunkelheit und rotes Licht) hervorgeht. Diese Versuche sind sämtlich mit einer Glasplatte angestellt, die nur ein sehr reines Spektrallicht durchliess. Die gleiche Wirkung aber wie diese Platte hatte eine dicke Schicht alkoholischer Jodlösung, durch welche von einem Lichtbogen in möglichster Nähe auch die hellsten Teile der Kohlen nur schwach sichtbar waren. Es sind zahlreiche Lichtquellen auf ihre Wirksamkeit untersucht worden, doch dürfte ein weiteres Eingehen über den Rahmen der mir zugemessenen Zeit hinausgehen und soll daher bis auf die ausführliche Veröffentlichung der Resultate verschoben werden.

Für die thatkräftige Hilfe, die mir Herr stud. Kochan bei der Untersuchung des lichtempfindlichen Elementes leistete, bin ich diesem zu besonderem Danke verpflichtet.

Erster Vorsitzender: Eröffnet die Diskussion.

Herr Professor Abegg: Ich möchte darauf hinweisen, dass hier ein sehr interessanter Beweis einer alten Annahme vorliegt, nämlich dass das rote Licht unter Umständen qualitativ verschieden wirkt von dem violetten. In der Wissenschaft ist man geneigt, nur einen quantitativen Unterschied anzunehmen, derart, dass das rote Licht nur weniger wirkt als das violette. Hier ist aber eine entgegensetzte Wirkung zu beobachten, die in neuerer Zeit zu einem Erklärungsversuch der Solarisation angewandt wurde.

Herr Dr. Bose: Ich möchte noch bemerken, dass eine grosse Anzahl von Lichtquellen zur Untersuchung gelangt ist. Der Quecksilberlichtbogen giebt ein scheinbar weisses Licht, das nur wenig rote Strahlen enthält, relativ wenig rot, beide Lichtquellen sind daher im Vergleich mit ihrer photometrischen Gesamthelligkeit relativ sehr wirksam. Aber genauer kann man natürlich nicht darauf eingehen.

Erster Vorsitzender: Wird sonst noch das Wort gewünscht? Dann haben wir jetzt noch drei Vorträge, und möchte ich in erster Linie Herrn Dr. Rothmund zu seinem Vortrag bitten.

Herr Privatdozent Dr. V. Rothmund-Göttingen:

DIE GEGENSEITIGKEIT DER LÖSLICHKEITSBEEINFLUSSUNG.

(Nach Versuchen von N. T. Wilsmore).

Die Uebertragung des Daltonschen Gesetzes auf verdünnte Lösungen führt zu dem Schluss, dass die Löslichkeit irgend eines Stoffes durch den Zusatz einer anderen Substanz nicht beeinflusst wird, vorausgesetzt, dass die Lösungen verdünnt sind und keine chemische Einwirkung stattfindet. Eine Anzahl von experimentellen Arbeiten haben jedoch das auffallende Resultat



ergeben, dass dieser Schluss nicht zutrifft, dass vielmehr die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten in Wasser durch den Zusatz eines Salzes geändert, und zwar fast immer vermindert wird. Diese Verminderung ist oft recht erheblich, in einer normalen Lösung eines Sulfats, z. B. sind Nichtelektrolyte etwa um 40% schwerer löslich als in Wasser. Für die Elektrochemie ist diese Erscheinung aus dem Grunde besonders von Wichtigkeit, weil sie zeigt, dass die Ionen doch nicht unter allen Umständen wie andere Molekelarten behandelt werden dürfen. Es ist wahrscheinlich, dass sie im Zusammenhang steht mit den andern abnormen Erscheinungen, die bei starken Elektrolyten auftreten, namentlich mit der Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und der Aenderung des Dissociationszustandes von Säuren durch Zusatz von Salzen, worüber Arrhenius sehr interessante Versuche ausgeführt und der elektrochemischen Gesellschaft vor zwei Jahren mitgeteilt hat.

Wir können uns aber weiter fragen: Was folgt in thermodynamischer Hinsicht aus dieser Erscheinung der Löslichkeitsbeeinflussung? Es lässt sich zeigen, dass bei Annahme der Gasgesetze die Löslichkeitsbeeinflussung gegenseitig sein muss, d. h. dass ein Elektrolyt in der Lösung eines Nichtelektrolyten schwerer löslich sein muss als in Wasser, wenn die Löslichkeit des letzteren durch Zusatz des ersteren vermindert wird. Wenn wir also wissen, dass die Löslichkeit von Phenol oder einem anderen Nichtelektrolyten durch Zusatz eines Salzes vermindert wird, so muss auch umgekehrt die Löslichkeit des betreffenden Salzes durch Zusatz von Phenol abnehmen. Auch die mathematische Beziehung zwischen den beiden Löslichkeitsbeeinflussungen lässt sich ableiten. Es dient dazu folgender isothermer und umkehrbarer Kreisprozess:

Es sei gegeben das feste Salz und ein Liter gesättigte wässerige Lösung des Nichtelektrolyten. Die Löslichkeit des letzteren in Wasser sei L_1, in der gesättigten Lösung des Elektrolyten l_1; die Löslichkeit des Elektrolyten in Wasser L_2, in der gesättigten Lösung des Nichtelektrolyten l_2. Wir lassen die Konzentration der Lösung des Nichtelektrolyten sinken auf den Wert l_1, so dass sie gesättigt ist, wenn wir das Salz bis zur Sättigung darin auflösen. Dabei gewinnen wir die Arbeit:

$$L_1 \, RT \ln \frac{L_1}{l_1},$$

wenn wir den Vorgang mittels einer halbdurchlässigen Membran umkehrbar vor sich gehen lassen. Wir lösen nun den Elektrolyten ebenfalls auf osmotischem Wege in der Lösung zur Sättigung auf; die Lösung ist dann auch gesättigt in Bezug auf den Nichtelektrolyten. Wir können denselben umkehrbar herausschaffen und haben dann eine reine Lösung des Salzes. Wenn wir nun annehmen, dass die Löslichkeit desselben durch den Zusatz des Nichtelektrolyten nicht geändert wird, so können wir das Salz ohne vorhergehende Konzentrationsänderung herauspressen und dann den Nichtelektrolyten wieder auflösen. Damit sind wir zum Anfangszustand zurückgekehrt. Da beim Auflösen des Nichtelektrolyten zur Sättigung die gleiche Arbeit geleistet wird, wie beim Herausschaffen desselben und das gleiche für den Elektrolyten gilt, so ist nur die Verdünnungsarbeit $L_1 \, RT \lg \frac{L_1}{l_1}$ übrig. Wir hätten also bei diesem umkehrbaren isothermen Kreisprozess Arbeit vom erwähnten Betrage gewonnen. Da dies nicht der Fall sein kann, so folgt, dass eine von den gemachten Voraussetzungen unrichtig sein muss. Es liegt am nächsten, die Annahme, dass die Löslichkeit des Salzes durch Zusatz des Nichtelektrolyten nicht geändert wird, für unrichtig zu halten. Die experimentelle Untersuchung hat das auch bestätigt. Wenn die Löslichkeit des Salzes abnimmt durch den Zusatz des Nichtelektrolyten, so müssen wir, bevor wir das Salz herauspressen können, die Konzentration der Lösung zunehmen lassen, wozu die Arbeit

$$n \, RT \, i \ln \frac{L_2}{l_2}$$

aufzuwenden ist. Es ist n die Menge des Salzes, i der van't Hoffsche Faktor, der innerhalb des Konzentrationsintervalls von l_2 bis L_2 als konstant betrachtet werden kann. Ferner haben wir

$$l_2 = \frac{n}{\frac{L_1}{l_1}}$$

$$n = \frac{l_2 \, L_1}{l_1}.$$

Die beiden Arbeiten müssen einander gleich sein, also

$$L_1\, RT \ln \frac{L_1}{l_1} = \frac{l_2 L_1}{l_1}\, i\, RT \ln \frac{L_2}{l_2},$$

oder

$$l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = i\, l_2 \ln \frac{L_2}{l_2}.$$

Die experimentelle Untersuchung eines derartigen Falles hat Herr Wilsmore im Institut für physikalische Chemie in Göttingen mit grosser Sorgfalt vorgenommen. Als Nichtelektrolyt wurde Phenol, als Elektrolyt Kaliumsulfat gewählt. Man kann nach einem Vorschlage, den wir Herrn Professor Nernst verdanken, statt die Löslichkeit direkt zu bestimmen, das Teilungsverhältnis des Phenols zwischen Wasser und einem indifferenten, in Wasser unlöslichen Stoff, z. B. Benzol, untersuchen. Da das Teilungsverhältnis gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten ist, so muss es durch den Zusatz des Salzes in der Richtung geändert werden, dass mehr von dem Phenol ins Benzol geht. Davon macht man in den organischen Laboratorien Gebrauch, indem man das Ausziehen einer Substanz mit Aether dadurch erleichtert, dass man ein Salz, am besten ein Sulfat, hinzusetzt. Für das Beispiel Phenol-Kaliumsulfat hat sich ergeben, dass, wenn man der Lösung 0,5 Mol K_2SO_4 zusetzt, der Teilungskoëffizient von 0,285 auf 0,166 sinkt. Die Verhältnisse werden hier dadurch etwas komplizierter, dass das Teilungsverhältnis mit der Konzentration variiert, was auf der Bildung von Doppelmolekeln im Benzol beruht. Eine prinzipielle Schwierigkeit entsteht aber dadurch nicht.

Ich will hier nur die Resultate der einfachen Löslichkeitsbestimmungen anführen.

Es wurde gefunden:

$L_1 = 0{,}893$, $l_1 = 0{,}493$, $L_2 = 0{,}671$, $l_2 = 0{,}534$, $i = 2{,}33$,

$$l_1 \, {}^{10}\log \frac{L_1}{l_1} = 0{,}127,$$

$$i\, l_2 \, {}^{10}\log \frac{L_2}{l_2} = 0{,}121.$$

Der Versuch ergiebt also eine recht gute Bestätigung der abgeleiteten Formel.

Erster Vorsitzender eröffnet die Diskussion.

Herr Professor Abegg: Vielleicht darf ich dem interessanten thermodynamischen Verhältnis die folgende Auffassung an die Seite stellen, die auf molekular-theoretischem Boden steht. Ich glaube, wir müssen die Lösung heute doch auffassen als teilweise Verbindung der Lösungsmittel mit dem gelösten Stoff. Man hat dieser Auffassung bisher noch nicht beikommen können, ich glaube aber, man muss die Folgerung unter anderem aus der bekannten Thatsache ziehen, die Beckmann nachgewiesen hat: dass die Lösungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln das Jod in Gestalt gleicher Molekeln J_2 enthalten. Trotzdem sehen die Lösungen sehr verschieden aus. Wenn also die Molekel des Jods dieselbe ist, so ist nicht abzusehen, weshalb die Lösungen das Licht so verschieden absorbieren. Die Lösungsmittel haben keine Absorption. Das führt ohne weiteres zu der, wie mir scheint, zwingenden Annahme einer Verbindung zwischen Jod und Lösungsmittel. Und zwar kann man weiter schliessen, dass die Verbindung mit dem Lösungsmittel derart ist, dass sie im Dissociations-Zustand und ihr Jod-Dissociations-Druck identisch ist mit dem Druck, den das Jod im Vakuum ausüben würde. Von dem gelösten Jod wäre dann als freies nur die der Konzentration des gesättigten Dampfes gleiche Menge anzusehen, während das übrige, also die Hauptmenge in diesem Fall, als Lösungsmittelverbindung (Hydrat, Alkoholat u. s. w.) vorhanden ist. Wenn man einen dritten Stoff in die Jodlösung hineinbringt, so erreichen wir dadurch, dass wir nach einer bekannten Schlussfolgerung von Nernst die aktive Masse des Lösungsmittels gegen diejenige verändern, die wir vor Zuführung des dritten Stoffes hatten. Wir hatten vorher einen Gleichgewichtszustand zwischen Lösungsmittel, freiem Jod und Jod-Lösungsmittelverbindung festgestellt. Wenn wir jetzt also die aktive Masse des Lösungsmittels durch die Zuführung des neuen Stoffes verringern und so das frühere Gleichgewicht stören, so kommen wir sofort dazu, dass der Dissociationsdruck des freien Jods steigen müsste. Er kann aber nicht steigen, da das Jod Bodenkörper ist, und so vermindert sich die Jod-Lösungsmittelverbindung und damit die gesamte Jodmenge der Lösung. Da genau das analoge, wie für das Jod, auch für den dritten Stoff gilt, so muss auch das reziproke Phänomen sich einstellen. Diese Auffassung führt also dazu, eine Beeinflussung der Löslichkeit nicht nur für Elektrolyte anzunehmen, sondern es muss eine gegenseitige Beeinflussung für beide

Lösungsstoffe bestehen, auch wenn keiner von beiden ein Elektrolyt ist. Bei einer Untersuchung, die Herr Goldschmidt ausgeführt hat, hat sich diese Thatsache in sehr eklatanter Weise ergeben. Bei Zusatz von Harnstoff zu Ammoniaklösungen erhöht der Harnstoffzusatz den Ammoniakdruck, d. h. er verringert die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser.

Erster Vorsitzender: Wünscht jemand das Wort? — Die verschiedene Farbe der Jodlösungen beweist doch nicht unbedingt, dass Jod mit Flüssigkeit verbunden ist. Eine Aenderung in dem Sinne ist auch möglich, doch können zwei Atome im Moleküle unter Einfluss der Flüssigkeit eine verschiedene Entfernung voneinander haben.

Herr Professor Abegg: Das wäre wohl nicht ausgeschlossen, aber immerhin ist auch dies im Grunde als eine chemische Einwirkung auf den gelösten Stoff anzusprechen, die dem Massenwirkungsgesetz folgen muss.

Erster Vorsitzender: Damit bin ich einverstanden.

(Schluss folgt.)

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 11. April 1901:

Labois und Castelnau, Paris, Windaufbereitungsverfahren für Erze, Kohle und dergl. L. 13933 vom 23. 1. 00. Kl. 1a.

Société des inventions Jan Szcepanik & Co., Wien, Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzen und dergl. S. 13831 vom 29. 6. 00. Kl. 1b.

Blau und elektrische Glühlampenfabrik Watt, Wien, Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche aus Osmium, bezw. Ruthenium. B. 28526 vom 31. 1. 01. Kl. 21f.

Schönborner Glasfabrik Johannahütte, Jähde & Hübner, Schönborn b. Dobrilugk, Verfahren zur Herstellung von Glasplatten mit Metalleinlage. Sch. 16207 vom 21. 7. 00. Kl. 32a.

Sievert, Dresden, Verfahren zur Herstellung von Glasgefässen oder Röhren mit einem Metallblechmantel. S. 13143 vom 7. 12. 99. Kl. 32b.

Murmann, Wien, Aluminium-Zink-Magnesium-Legierung. M. 18672 vom 26. 9. 00. Kl. 40b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Apparat zur Verhütung eines Niederschlages von Feuchtigkeit in Ozonapparaten. S. 13997 vom 27. 8. 00. Kl. 12i.

Kölner Akkumulatorenwerke, Gottfried Hagen, Kalk b. Köln, Verschlussdeckel für Primär- und Sekundärelemente unter Verwendung von Weichgummi zur Abdichtung des Verschlusses. K. 19950 vom 10. 8. 00. Kl. 21b.

The mutual electric Trust Limited, Brigthon, Quecksilbervoltameter. M. 18217 vom 26. 5. 00. Kl. 21e.

— Quecksilbervoltameter mit Skalen zum Ablesen beliebig grosser Einheiten. M. 19180 vom 26. 5. 00. Kl. 21e.

Schmidt, Pirmasens, Verfahren zum Entfernen des Retortengraphits. Sch. 16452 vom 22. 10. 00. Kl. 26a.

Martin, Paris, Verfahren zur Herstellung von auf einer oder auf beiden Seiten mit einem Silberüberzuge versehenen Aluminiumblechen. M. 18349 vom 30. 6. 00. Kl. 49i.

Am 18. April 1901:

Rudolfs und Härdén, Stockholm, Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme. R. 14048 vom 27. 2. 00. Kl. 12i.

Spence, Manchester, Verfahren zur Darstellung basisch schwefelsaurer Titandoppelsalze. S. 12516 vom 26. 5. 99. Kl. 12i.

Besemfelder, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Oxyden, insbesondere ätzenden Oxyden aus dem betreffenden Haloïd- oder Sauerstoffsalzen. B. 27509 vom 17. 8. 00. Kl. 12l.

Nithack, Nordhausen, Verfahren zur elektrolytischen Hydrierung, Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen. N. 4964 vom 4. 11. 99. Kl. 12c.

Heilmann, Paris, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. H. 24691 vom 4. 10. 00. Kl. 21b.

The mutual electric Trust Limited, Brighton, Quecksilbervoltameter. M. 18311 vom 18. 6. 00. Kl. 21e.

Ecker, Erzsébetfalva, und Krajcsics, Budapest, Verfahren zur Herstellung einer nickelfarbigen Metalllegierung. E. 7343 vom 24. 9. 00. Kl. 40b.

Mies, Büdesheim, Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. Zusatz zu Patent 113816. M. 17054 vom 20. 7. 99. Kl. 48b.

Am 22. April 1901:

Hawkins und Lynn, Detroit, Verfahren zum Reinigen von Eisen und anderen Metallen. H. 23715 vom 12. 3. 00. Kl. 18b.

Brandenburg und Weyland, Kempen, Verfahren zum Auslaugen von Zinnerzen, besonders Silikaten oder Zinnschlacken. B. 28446 vom 21. 1. 01. Kl. 40a.

Grobet, Vallorbe, Elektrischer Ofen zum Erwärmen beliebiger Gegenstände auf vorbestimmte Temperaturen. G. 15076 vom 28. 11. 00. Kl. 49f.

Am 25. April 1901:

Ribbe, Charlottenburg, Elektrischer Sammler mit weniger als vier Elektroden. R. 14438 vom 3. 7. 00. Kl. 21b.

Keller, St. Quen, Elektrischer Ofen mit beweglichen und hintereinander geschalteten Elektroden. K. 18943 vom 15. 12. 99. Kl. 21h.

Schuckert, Nürnberg, Verfahren zum Härten von Kolophonium oder anderen Weichharzen. E. 7036 vom 22. 6. 00. Kl. 22h.



Ecker, Erzsébetfalva, und Krajcsics, Budapest, Verfahren der Herstellung einer silberfarbigen Metalllegierung. E. 7173 vom 24. 9. 00. Kl. 40b.

Schröder, Berlin, Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. Sch. 15842 vom 5. 4. 00. Kl. 48a.

Sperry, Cleveland, Verzinnverfahren unter Benutzung eines Glanz- und Flussöls. S. 14507 vom 28. 1. 01. Kl. 48b.

Schmidt, St. Gallen, Verfahren zum Löten von Aluminium. Sch. 15777 vom 20. 3. 00. Kl. 49f.

Rudy, Malstatt-Burbach, Verfahren zur Herstellung gerippter Platten aus Weichmetall. R. 14977 vom 22. 12. 00. Kl. 49i.

Am 29. April 1901:

Barnard, Moline, Ill., Magnetischer Erzscheider. B. 28201 vom 10. 12. 00. Kl. 1b.

d'Arnould, Paris, Verfahren zur Herstellung einer, die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloïdhülle. A. 7332 vom 8. 8. 00. Kl. 21b.

Bomel und Bisson, Bergès & Cie., Paris, Negative Polelektrode für Zinksammler. Zusatz zu Patent 96082. B. 27758 vom 29. 9. 00. Kl. 21b.

Jeanty, Paris, Sammlerelektrode, welche aus kleinen, streifenartigen Teilelektroden besteht. J. 5728 vom 15. 5. 00. Kl. 21b.

Am 2. Mai 1901:

Rheinische Gummi- und Celluloïd-Fabrik, Neckarau-Mannheim, Nichtleitende, säurefeste Bestandteile für elektrische Sammler, wie Kästen, Zwischenwände, Leisten und Unterlegklötze. R. 14376 vom 12. 6. 00. Kl. 21b.

Sächsische Akkumulatorenwerke, A.-G., Dresden. Formationsverfahren für positive Polelektroden elektrischer Sammler ohne Pastung. S. 13700 vom 23. 5. 00. Kl. 21b.

Voelker, London, Verfahren zur Herstellung von Carbidfäden aus Kohlefäden, die mit Metallsalzen getränkt sind. V. 3957 vom 17. 7. 00. Kl. 21f.

— Vorrichtung zur Umwandlung mit Metallsalzen getränkter Kohlefäden in Carbidfäden. V. 4121 vom 17. 7. 00. Kl. 21f.

Elektrogravüre, G. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen, Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege; Zus. zu Pat. 95081. E. 6856 vom 19. 2. 00. Kl. 48a.

Akkumulatoren- und Elektricitätswerke, A.-G., vorm. W. A. Boese & Co., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektrodenplatten. H. 24255 vom 22. 6. 00. Kl. 49i.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. D. 10975 vom 15. 9. 00. Kl. 12k.

A.-G. für Schriftgiesserei und Maschinenbau, Offenbach a. M., Auf galvanischem Wege hergestellte Nickelmater für Schriftguss. A. 6932 vom 9. 2. 00. Kl. 15c.

Chavarria-Contardo, Sèvres, Elektrodenfassung für die Strom-Zu- und -Ableitung bei elektrischen Oefen. C. 9262 vom 25. 8. 00. Kl. 21h.

Patenterteilungen.

Erteilt am 15. April 1901:

Pilkington, Prescot, und Ormandy, St. Helens, Verfahren zum Reinigen von Kieselerde, Silicaten u. s. w. von Eisen. Nr. 120832 vom 7. 11. 99. Kl. 12i.

David, Barcelona, Sammlerelektrode, deren Masseträger aus übereinander in Abständen angeordneten, ebenen oder rinnenförmigen Bleiplättchen besteht. Nr. 120808 vom 27. 9. 00. Kl. 21b.

Perrot, Nantua, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden, bei denen die wirksame Masse sich im flüssig-plastischen Zustande befindet Nr. 120926 vom 5. 11. 99. Kl. 21b.

Job, Rennes, Voltametrischer Strommesser. Nr. 120812 vom 13. 6. 00. Kl. 21e.

Vogel, Berlin, Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. Nr. 120831 vom 8. 2. 00. Kl. 21h.

Hopkins, Berlin, Tiegelschmelzofen. Zusatz zu Patent 120341. Nr. 120932 vom 21. 3. 00. Kl. 31a.

Meurer, Köln, Verfahren zur Herstellung von Metallsulfaten aus Metallsulfiden. Nr. 120822 vom 10. 5. 98. Kl. 40a.

Bullier und Société des Carbures Métalliques, Paris, Verfahren zur Abscheidung und Trennung von Metallen zusammengesetzter Schwefelerze. Nr. 120969 vom 18. 11. 99. Kl. 40a.

Steinhart, Vogel und Fry, London, Verfahren zur Entwässerung von Zinkchlorid. Nr. 120970 vom 31. 12. 99. Kl. 40a.

Pfanhauser, Wien, Voltametrische Wage zum Einstellen auf bestimmte, im elektrolytischen Bade niederzuschlagende Metallmengen. Nr. 120843 vom 26. 1. 00. Kl. 48a.

Koloff und Bantje, Berlin, Verfahren zur Erzeugung gefleckter Metallfärbungen. Nr. 12.844 vom 27. 5. 00. Kl. 48d.

Am 22. April 1901:

Engels, Essen, Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. Nr. 121221 vom 21. 9. 98. Kl. 12i.

Mayer, Kalk b. Köln, und Pohl, Kassel, Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle. Zusatz zu Patent 116822. Nr. 121208 vom 16. 5. 99. Kl. 21f.

Kummer, Dresden, Elektrischer Kondensator. Nr. 121006 vom 18. 10. 00. Kl. 21g.

Schuckert, Nürnberg, Hochfrequenztransformator. Nr. 121070 vom 1. 11. 00. Kl. 21g.

Am 29. April 1901:

Kestner, Lille, Verfahren zum Konzentrieren und gleichzeitigen Heben von Flüssigkeiten. Nr. 121339 vom 16. 12. 99. Kl. 12a.

Marino, Brüssel, Elektrischer Sammler mit dicht übereinanderliegenden, durch poröse Isolationsplatten voneinander getrennten Elektroden. Nr. 121340 vom 29. 12. 99. Kl. 21b.

Borchers, Aachen, Elektrischer Ofen. Nr. 121225 vom 3. 8. 99. Kl. 21h.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus Schwefelerzen oder Hüttenprodukten. Nr. 121324 vom 25. 7. 99. Kl. 40a.

Am 6. Mai 1901:

Schoop, Zürich, Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. Nr. 121525 vom 16. 1. 00. Kl. 12i.

Grossmann, Harpurhey-Manchester, Verfahren zur Darstellung von Cyanalkalien, bezw. Ferrocyanalkalien. Nr. 121555 vom 24. 4. 00. Kl. 12k.

Hirschlaff und Mücke, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Nr. 121527 vom 14. 12. 99. Kl. 21b.

Gould, Portchester, Maschine zum Walzen gerippter Elektrodenplatten. Nr. 121457 vom 3. 6. 99. Kl. 49i.

Defrance und Gerber, Pont Sainte Maxence, Muffelofen. Nr. 121616 vom 10. 1. 00. Kl. 80c.



Aenderungen in der Person des Inhabers.

Acker Process Parent Company, Niagara Falls, Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. Nr. 117358. Kl. 12l.

— Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. Zusatz zu Patent Nr. 117358. Nr. 118049. Kl. 12l.

Acker Process Parent Company, Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. Nr. 118391. Kl. 12l.

The Bischof White Lead Corporation, Ltd., London, Apparat zur Reduktion von Bleiglätte zu Bleisuboxyd. Nr. 107625. Kl. 12.

Brand, Leipzig, Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. Nr. 120831. Kl. 21h.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Berlin, Bergakademie. F. Peters habilitierte sich für Elektrometallurgie und Elektrochemie.

Breslau, a. o. Professor A. Heydweiller (Physik) wurde als Nachfolger Kettelers an die Akademie Münster berufen.

Erlangen. E. Jordis habilitierte sich für anorganische Chemie.

Freiburg i. Br. B. W. Müller habilitierte sich für Chemie.

Leipzig. Privatdozent Dr. J. Wagner (Chemie) wurde zum a. o. Professor mit Lehrauftrag für chemische Pädagogik ernannt.

München. M. Cremer (Physik) wurde zum a. o. Professor ernannt.

SPRECHSAAL.

Berichtigung.

In meiner Arbeit über die elektrolytische Darstellung des Benzidins (Heft 45) befindet sich auf Seite 599, Zeile 26 von oben ein sinnentstellender Druckfehler. Es muss dort heissen: „Die Erfolglosigkeit — — beweist, dass die kathodische Ueberspannung — — — nur bei solchen Metallen maassgebende Bedeutung für den Reduktionsprozess hat u. s. w.", anstatt „nur bei solchen Methoden". Walter Löb.

Betreffs des Referates auf S. 591 der Zeitschrift „Ueber die Konzentration bei den Elektroden ..." von H. J. G. Sand erhielt die Redaktion folgende Erklärung zugesandt: „... Ich schreibe in Bezug auf Ihr Referat in der Zeitschrift für Elektrochemie **7**, 591, über eine in der Elektrochemischen Zeitschrift erschienene Uebersetzung (?) der von mir stammenden Notiz: Ueber die Konzentration an den Elektroden u. s. w. in den Comptes rendus. Dieselbe ist ein Auszug einer längeren Arbeit, die im Phil. Mag. für Januar d. J. erschienen ist. Da ich meinte, dass der Inhalt derselben auch für deutsche und französische Leser Interesse haben dürfte, habe ich einen längeren Auszug in der Zeitschrift für physikalische Chemie **35**, 641, und einen kürzeren in den Comptes rendus veröffentlicht. Mit der elektrochemischen Zeitschrift bin ich aber wegen der betreffenden Arbeit in keinerlei Beziehung getreten. Sie würden mich daher sehr zu Danke verpflichten, wenn Sie in einer kurzen Notiz meiner Unschuld an der von Ihnen kritisierten Uebersetzung Ausdruck geben würden.....
Dr. phil. Henry Sand".

Der Referent nimmt unter diesen Umständen seine Kritik, soweit sie gegen Herrn Sand persönlich gerichtet ist, gerne zurück. Ref. konnte natürlich nicht vermuten, dass dieser Aufsatz, der in Form einer Originalarbeit ohne irgend eine Bemerkung oder Litteraturangabe gedruckt ist, keine Originalarbeit, sondern eine Uebersetzung ohne Wissen und Willen des Autors war. H. Danneel.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 802. Brode, Dr. J., Karlsruhe, Rudolphstr. 7, III.
„ 803. Villeroy & Boch, Steingutfabrik, Mettlach a. d. Saar.
„ 804. Müller von Berneck, R., Chemiker, Höchst am Main, Farbwerke.
„ 805. Zehrlant, H., cand. chem. et electrochem., Giessen, Kaiserhof.
„ 806. Borger, Paul, cand. chem., Darmstadt.
„ 807. Moses, Herbert, B., Göttingen, Geismarer Chaussee 5.

Adressenänderungen.

Nr. 245. v. Bucher, jetzt: Velden am Wörther See, Kärnten.
„ 761. Ikeda, jetzt: Davy and Faraday Research Labor., London W., Albemarle Str.

Ausgetreten.

Nr. 553. Peters, per 30. 6. 1901.
„ 611. Freudenberg, per 30. 6. 1901.
„ 727. Guye, per 30. 6. 1901.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 49. 6. Juni 1901. VII. Jahrgang.

VIII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft

vom 17. bis 20. April 1901 in Freiburg i. B.

Zweiter Tag. 19. April, vormittags 10 Uhr.

(Schluss.)

Erster Vorsitzender: Jetzt wird uns Herr Dr. Coehn mit seinem Vortrag beehren.

Herr Dr. Alfred Coehn-Göttingen:

ÜBER DAS ELEKTROCHEMISCHE VERHALTEN DES ACETYLENS.

Die Untersuchung, über welche ich berichten möchte, wurde in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Billitzer ausgeführt.

Die Arbeiten von Berthelot haben gelehrt, dass über das Acetylen ein Weg zur Darstellung von organischen Produkten aus anorganischen Substanzen führt. Die Hoffnung, bei leichterer Zugänglichkeit des Acetylens seine Reaktionsfähigkeit für die Zwecke der chemischen Synthese nutzbar zu machen, hat sich durch die bisherigen Untersuchungen nicht erfüllt. Eine Erweiterung der verwendeten Methode schien Interesse zu bieten, und so haben wir uns die Aufgabe gestellt, die elektrolytische Einwirkung auf das Acetylen zu studieren.

Zugleich war dabei der Gedanke leitend, die Fruchtbarkeit einer Untersuchungsmethode zu erweisen, welche in neuerer Zeit zu den elektrochemischen Arbeitsweisen als ein wertvolles Hilfsmittel ergänzend hinzugekommen ist: Die Methode der Bestimmung von Zersetzungsspannungen, wie sie von Le Blanc angegeben und von Nernst und seinen Schülern zu mannigfachem Gebrauch erweitert worden ist.

Jedem Ion kommt eine bestimmte Entladungsspannung zu. Erst wenn diese erreicht ist, vermag ein dauernder Strom durch eine Zelle zu gehen. Die vorher sehr geringe, dem Reststrom entsprechende Stromstärke wird also an diesem Punkte einen plötzlichen Sprung zeigen. Wird nun ein Stoff hinzugefügt, welcher das zur Entladung kommende Ion bereits auf einem tieferen Potentialniveau — als dem seiner Entladungsspannung entsprechenden — in Empfang nimmt, d. h. sich damit verbindet, so findet schon bei dieser früheren Spannung der Sprung in der Stromstärke statt. Die Aenderung der Entladungsspannung eines Ions durch Hinzufügen eines Stoffes giebt uns also in erster Linie ein Signal, dass hier ein chemischer Vorgang einsetzt.

Aber noch ein Zweites, Wichtigeres, erreichen wir durch die Bestimmung. Wollen wir den ganzen Strom für die Bildung der Verbindung des Ions mit dem hinzugefügten Stoff — dem Depolarisator — nutzbar machen, so ist es klar, dass wir mit der Spannung unterhalb derjenigen bleiben müssen, bei welcher das Ion selbst sich entladen kann. Wir ersehen also aus unserer Bestimmung das nach unten und oben abgegrenzte Spannungsgebiet, innerhalb dessen wir zu arbeiten haben.

Und drittens noch ergiebt die Untersuchung solcher Substanzen, welche mit dem sich entladenden Ion in mehreren Verbindungsstufen reagieren können, dass sich dies in dem Auftreten der entsprechenden Zahl von Zersetzungspunkten äussert. Die Elektrolyse unterhalb eines derselben schliesst also das Entstehen der erst oberhalb dieser Spannung sich bildenden Produkte aus. Haber hat so die Reduktion von Nitrobenzol bei einer bestimmten Stufe festhalten können und Dony-Hénault die chemisch für nicht ausführbar gehaltene quantitative Oxydation von Alkohol zu Aldehyd auf diese Weise durchgeführt. Wurden diese Zersetzungen mit beliebig hoher Spannung ausgeführt, so ergaben sie ein Gemisch sämtlicher möglicher Produkte, wie ja in der That die elektrochemische Untersuchung organischer Stoffe fast immer zu solchen Gemischen geführt hat.

Für die Anwendung der Methode schien nun das Acetylen ein besonders geeignetes Beispiel

zu bieten. Die Oxydation, Reduktion und Einführung von Halogenen kann hier zu den verschiedensten Substanzen führen. Nahmen wir z. B. die Oxydation in der Weise vor, dass wir Kalilauge elektrolysierten, während an der Anode Acetylen vorübergeleitet wurde, so resultierte ein Gemisch von Substanzen, in welchem Kohlensäure, Ameisensäure und Sauerstoff nachweisbar waren.

Es wurde nun zunächst das Entladungspotential des Sauerstoffes in der Kalilauge bestimmt.

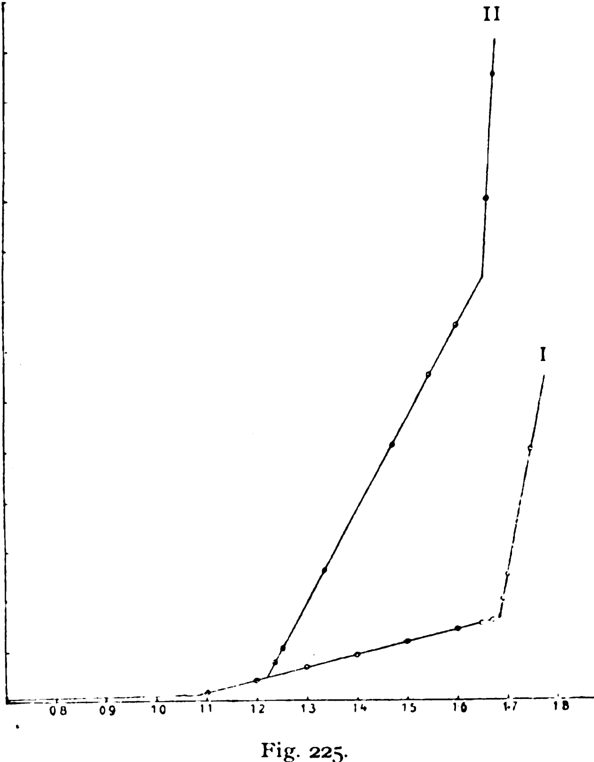


Fig. 225.
I. KOH. — II. $KOH + C_2H_2$.

Die einfachste Anordnung für solche Zwecke dürfte wohl die folgende sein. Ein Akkumulator ist durch einen Konstantandraht von mehreren Ohm geschlossen. Vermittelst eines Gleitkontaktes wird eine variable, elektromotorische Kraft an die Zelle gelegt, wobei der entstehende Strom noch ein Spiegelgalvanometer passiert. Die Spannung der aus einer Platinspitze gebildeten Versuchselektrode wird gegen eine dritte konstante Elektrode gemessen. Die dazu dienende Kompensationsvorrichtung hat die gleiche Anordnung wie die primäre Stromquelle. Statt des Spiegelgalvanometers dient hier als Nullinstrument bequem ein Kapillarelektrometer, und die Kenntnis der Spannung bei dessen Nullstellung entnehmen wir einem gleichzeitig angelegten kleinen Präzisionsvoltmeter, wie sie bis zu drei Volt als Akkumulatorenprüfer von Hartmann & Braun geliefert werden. Man ersieht aus vorstehender Kurve das Entladungspotential des Sauerstoffes in Kalilauge und die durch das Acetylen erhaltene Depolarisation (Fig. 225).

Die Bestimmung der Zersetzungspunkte ist bei einiger Uebung vollkommen sicher. Man begegnet wohl der Meinung, dass für die Auffindung von Knickpunkten leicht Autosuggestion ins Spiel komme. Um darüber im reinen zu sein, haben wir die Bestimmungen gleichzeitig in getrennten Räumen ausgeführt. Dabei erhielt Herr Dr. Billitzer für die Depolarisation den Wert 1,22 Volt, während ich 1,21 erhielt. Unsere Messungen sind somit bis auf 0,01 Volt als sicher anzusehen.

Die Erniedrigung des Entladungspotentials giebt, wie oben erwähnt, nur ein Signal, dass hier ein Vorgang einsetzt, dass also hier ein Angriffsobjekt für die chemische Untersuchung vorliegt. Wir konnten durch eine längere Elektrolyse nachweisen, dass in unserem Falle Ameisensäure entsteht. Die Ameisensäure wurde identifiziert durch die Reduktion von $HgCl_2$ unter Bildung von CO_2, ferner durch die Reduktion von Silbersalzen und endlich noch durch den Siedepunkt. Hat aber der gefundene Knickpunkt die ihm zugeschriebene Bedeutung, so darf, wenn wir in dem Spannungsgebiete zwischen diesem und dem nächsten Knickpunkte bleiben, nichts weiter als Ameisensäure entstehen, d. h. die gesamte Stromarbeit muss zur Entstehung von Ameisensäure verwandt werden. Der Strom wurde also durch die Zelle bei einer Spannung von 1,35 Volt und zugleich durch ein Silbervoltameter geschickt. Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure geschah so, dass die neutralisierte Lösung mit $HgCl_2$ versetzt und das erhaltene $HgCl$ auf gewogenem Filter gesammelt und getrocknet wurde.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

1. 0,7436 *Ag*	entspr.	0,108	$HCOOH$,	
	gef.	0,105	„	entspr. 97,2 %,
2. 0,9320 *Ag*	entspr.	0,1336	„	
	gef.	0,1318	„	„ 98,7 %,
3. 0,6201 *Ag*	entspr.	0,0889	„	
	gef.	0,0853	„	„ 95,9 %.

Die Berechnung entspricht der Gleichung:

$$C_2H_2 + 6\,OH = 2\,HCOOH + 2\,H_2O.$$

Während hier die Ausbeute als quantitativ dem Faradayschen Gesetz entsprechend bezeichnet werden kann, findet — wie vorauszusehen — ein Sinken der Ausbeute an Ameisensäure bei Steigerung der Spannung über den zweiten Zersetzungspunkt hinaus statt:

Bei 2 Volt

0,8440 Ag entspr. 0,1115 $HCOOH$,
gef. 0,0695 „ entspr. 62,3%.

Da die elektrolytische Oxydation nur an die anodische Entwicklung von Sauerstoff gebunden ist, war es der nächste Schritt, die Kalilauge durch einen Elektrolyten von gleicher Eigenschaft zu ersetzen. Wir verwendeten Normalschwefelsäure. Es zeigte sich damit die auffallende Erscheinung, dass die Erniedrigung der Entladungsspannung des Sauerstoffes — im Gegensatz zu der absoluten Sicherheit und Schärfe bei Kalilauge — hier nicht regelmässig eintrat und bei Eintritt um mehrere Hundertstel Volt schwankenden Werte gab; die Erniedrigung betrug im Mittel 0,19 Volt. Der Wert der Methode zeigt sich hier darin, dass wir aus den unregelmässigen Erscheinungen sofort schliessen können, dass hier keine einfache Depolarisation eintritt, sondern Vorgänge stattfinden, die noch von andern Umständen abhängen. Die chemische Untersuchung lehrte, dass keine Ameisensäure entstand, wohl aber wurde Essigsäure gefunden. Der Nachweis geschah durch die Farbreaktion mit Eisenchlorid und durch die Kakodylreaktion. Die Erklärung des Auftretens von Essigsäure und zugleich die Deutung der unregelmässigen Depolarisationserscheinungen ist darin zu sehen, dass beim Einleiten von Acetylen in Schwefelsäure sich Aldehyd bildet:

$$\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix}.$$

Und dieses Zwischenprodukt ist es, welches durch die Elektrolyse oxydiert wird:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + 2\,OH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Die Depolarisation von 0,19 Volt rührt hiernach vom Aldehyd her. Nun hat aber bereits Dony-Hénault gefunden, und wir konnten es bestätigen, dass die Zufügung von Aldehyd zu Schwefelsäure die Sauerstoffentladung nicht herabsetzt. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass der zugesetzte Aldehyd nicht identisch ist mit dem eben entstehenden, da jener bereits nach kurzer Zeit zu Paraldehyd polymerisiert ist.

Wenn man mit der Spannung unterhalb derjenigen bleibt, bei welcher sich Sauerstoff entladen kann, muss auch die Entstehung der Essigsäure dem Faradayschen Gesetz entsprechend erfolgen. Nachdem die Essigsäure chemisch identifiziert war, geschah ihre quantitative Bestimmung — in Abwesenheit einer einfachen gewichtsanalytischen Methode — in der Weise, dass man ein gemessenes Volumen 0,1 n. H_2SO_4 der Elektrolyse unterwarf, während Acetylen hindurchgeleitet wurde. Der Elektrolyt wurde dann in einen Messcylinder gebracht, mit dem Spülwasser vereinigt und die Aenderung des Titers auf CH_3COOH umgerechnet. Die Versuche ergaben:

Bei 1,60 Volt:

1. 0,734 Ag entspr. 0,2058 CH_3COOH,
gef. 0,2051 „ entspr. 99,7%,
2. 0,943 Ag entspr. 0,2644 „
gef. 0,2673 „ „ 101,1%,
3. 0,758 Ag entspr. 0,2126 „
gef. 0,2125 „ „ 99,99%.

Die Ausbeute ist also quantitativ. Sie sinkt sogleich, wenn die Spannung die oben bestimmte Grenze übersteigt:

Bei 2,5 Volt:

0,791 Ag entspr. 0,2218 CH_3COOH,
gef. 0,1047 „ entspr. 47,2%.

Nach der Oxydation untersuchten wir die Reduktion. Es sind hier von vornherein Acetylen und Aethan zu erwarten. Besonderes Interesse bot dabei der Einfluss des Kathodenmaterials, der sich hier wie in ähnlichen Fällen geltend machte und auf die verschiedene Ueberspannung des Wasserstoffes an den Metallen zurückführbar ist. Ferner konnte der Nachweis geführt werden, dass in schwefelsaurer Lösung auch die Reduktionswirkung nicht auf das Acetylen, sondern auf den durch Einleiten von Acetylen in Schwefelsäure entstehenden Aldehyd ausgeübt wurde. Wir werden unsere Ergebnisse ausführlich mitteilen, ich möchte deshalb auf weitere Einzelheiten darüber verzichten und nur noch auf einen, vielleicht prinzipiell wichtigen Punkt hin-

weisen, auf den wir geführt wurden, als wir Halogene elektrolytisch auf Acetylen einwirken liessen. In alkalischer Lösung erfolgt eine starke Depolarisation, die aber — wie sich vorhersehen lässt — nicht von einer primären Wirkung der Halogene herrühren kann, da sich ja zunächst die unterchlorigsauren u. s. w. Salze bilden. Sofort zu übersehen sind dagegen die Verhältnisse in saurer Lösung. Alle drei Halogene ergaben beim Einleiten von Acetylen keine

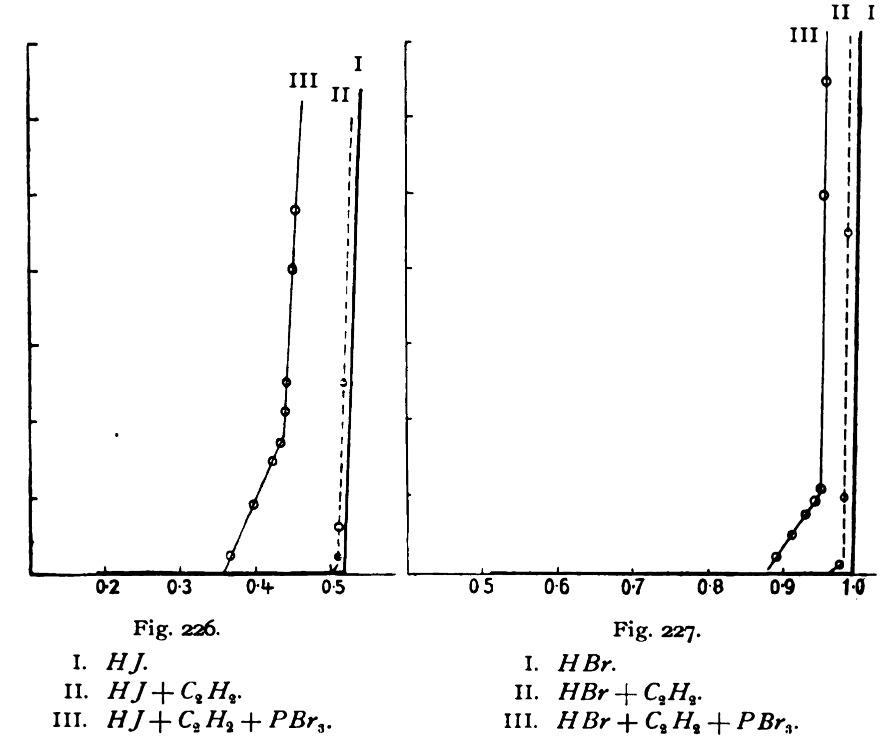


Fig. 226.

I. HJ.
II. $HJ + C_2H_2$.
III. $HJ + C_2H_2 + PBr_3$.

Fig. 227.

I. HBr.
II. $HBr + C_2H_2$.
III. $HBr + C_2H_2 + PBr_3$.

deutlich erkennbare Depolarisation. Es erschien nun als eine Frage von Interesse, ob Halogenüberträger auch elektrochemisch ein Anzeichen ihrer Wirksamkeit geben würden, so dass in deren Gegenwart die vorher ausgebliebene Wirkung des Halogens auf das Acetylen merkbar erfolgt. Dafür hat zunächst die Feststellung zu erfolgen, ob die Gegenwart des Ueberträgers allein ohne das Acetylen einen Einfluss auf das Entladungspotential äussert. Ich nenne hier als Beispiel die Messungen für Phosphortribromid. Weder Chlor, Brom, noch Jod ergeben bei Zusatz dieses Ueberträgers eine wesentliche Aenderung ihres Entladungspotentials. Wurde aber jetzt Acetylen hindurchgeleitet, so zeigte sich eine deutliche Depolarisation, wie aus den Kurven sofort zu ersehen ist (Fig. 226 und 227).

Für die chemische Untersuchung erhalten diese Kurven den deutlichen Hinweis, dass zwei verschiedene Produkte entstehen und zugleich die Abgrenzung des Spannungsgebietes, innerhalb dessen nur das eine Produkt zu erwarten ist. Es scheint hier ein Weg gegeben zu sein, die Wirksamkeit der Ueberträger auf einfache Weise quantitativ zu untersuchen, ein Weg, der vielleicht zu einem Blick in den Mechanismus jener Wirksamkeit zu führen geeignet ist.

Aus meinen Mitteilungen möchte ich zum Schlusse hervorheben: Die elektrolytische Oxydation des Acetylens innerhalb der durch die Messungen des Entladungspotentials bestimmten Spannungsgebiete ergiebt in alkalischer Lösung quantitativ **Ameisensäure**, in schwefelsaurer Lösung **quantitativ Essigsäure**.

Die katalytische Wirksamkeit der Halogenüberträger zeigt sich in einer messbaren Erniedrigung des Entladungspotentials der Halogene.

Ueber die bei der Einführung der Halogene entstandenen Produkte, sowie über die Messungen der mit Acetylen gebildeten Gasketten hoffen wir demnächst berichten zu können.

(Lebhafter Beifall.)

Erster Vorsitzender: Wird zu diesem Vortrag das Wort gewünscht?

Herr Dr. Bredig fragt, ob eine kathodische Behandlung des Acetylens versucht worden sei.

Herr Dr. Billitzer bemerkt, dass bisher in saurer Lösung kein Reduktionsprodukt erhalten worden sei, wohl aber in ammoniakalischer. Die Untersuchung darüber sei aber noch nicht abgeschlossen.



Erster Vorsitzender: Wird das Wort noch weiter gewünscht? — Dann kommen wir zu unserm letzten Vortrag, den des Herrn Dr. von Steinwehr.

Herr Dr. H. von Steinwehr-Clausthal:

ÜBER DIE GÜLTIGKEIT DES MASSENWIRKUNGSGESETZES BEI STARKEN ELEKTROLYTEN.

Bekanntlich hat Jahn[1]) vor kurzer Zeit versucht, die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei starken Elektrolyten zu beweisen. Dieser Nachweis ist ihm unter Annahme einiger wahrscheinlich gemachter Hypothesen für ein kleines Konzentrationsintervall gelungen. Andere Arbeiten, bei denen die Gültigkeit dieses Gesetzes auf theoretischer Grundlage nachgewiesen worden wäre, existieren meines Wissens nicht.

Da es nun sicher möglich ist, dieser Frage auf verschiedenen Wegen näher zu treten, solange man die Lösung auf thermodynamischer Grundlage sucht, so habe ich auf eine von der Jahnschen völlig verschiedenen Weise versucht, das Problem zu behandeln.

Es ist Ihnen allen bekannt, dass die Auflösung von Elektrolyten eine Kontraktion des Lösungsmittels hervorruft, welche vielfach als Elektrostriktion bezeichnet wird. Für eine thermodynamische Behandlung dieser Frage ist es ganz gleichgültig, durch was für Kräfte diese Kontraktion hervorgerufen wird, sobald man nur den ursächlichen Zusammenhang zwischen Dissociation und Volumveränderung erkannt hat. Bei einer Anzahl schwacher Elektrolyte war man im stande, die Grösse der Volumänderung bei der Dissociation experimentell verfolgen zu können. Fanjung[2]) giebt für schwache Säuren im Durchschnitt eine Volumänderung von etwa 10 ccm an. Die aus Messungen von spezifischen Gewichten abgeleiteten Volumänderungen stimmen hiermit gut überein.

Da nun alle starken Elektrolyte (mit Ausnahme von Chlorammonium) Lösungen von höherem spezifischen Gewicht ergeben, als sich aus dem spezifischen Gewicht des festen Salzes und dem des reinen Wassers berechnet, da sogar einige von ihnen Lösungen ergeben, deren Volum kleiner ist als das des in ihnen enthaltenen Wassers, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Kontraktion bei starken Elektrolyten grösser als 10 ccm ist. Es ist nun nicht möglich, bei starken Elektrolyten diese Kontraktion direkt zu messen, da man ja keine undissociierten Lösungen davon darstellen kann. Man muss diese Grösse also indirekt zu ermitteln suchen. Ueber den Druck, den der gelöste Stoff auf das Lösungsmittel ausübt, ist bisher ebenfalls etwas Genaues nicht bekannt gewesen. Tammann[1]), der einige Arbeiten über den Binnendruck von Lösungen publiziert hat, kommt im Verlaufe derselben bei der theoretischen Berechnung dieser Drucke zu ganz verschiedenen Resultaten.

Für die folgenden Betrachtungen gehen wir nun von der schon von anderen gemachten Annahme aus, dass der im Inneren einer Flüssigkeit herrschende Druck, den wir in der Folge als Gesamtdruck bezeichnen wollen, sich zusammensetzt aus dem äusseren Druck und dem sogen. Binnendruck. Ich nehme ferner an, dass es für die Veränderlichkeit der Eigenschaften einer Lösung nicht nur auf den äusseren Druck, sondern auf den Gesamtdruck ankommt. Hieraus folgt ohne weiteres, dass für die Durchführung des Kreisprozesses bei der Ableitung der Reaktionsisotherme zunächst die Forderung gleichen Druckes in den zu vergleichenden Lösungen erfüllt sein muss, falls eben überhaupt ein Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht vorhanden ist. Die Formel für die Gleichgewichtskonstante eines binären Elektrolyten würde dann die veränderte Gestalt:

$$K = \frac{\left[c_1 + \frac{dc_1}{dp}(p_1 - p_0)\right]^2}{c_0 + \frac{dc_0}{dp}(p_1 - p_0)} \text{ oder einfacher}$$

(1)

$$K = \frac{\left[\alpha + \frac{d\alpha}{dp}(p_1 - p_0)\right]^2}{v\left[1 - \alpha - \frac{d\alpha}{dp}(p_1 - p_0)\right]} \text{ annehmen.}$$

Hier bedeutet $p_1 - p_0$ die Veränderung des Binnendruckes (falls der äussere Druck konstant

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie **33,** 545.

2) Zeitschr. f. physikal. Chemie **14,** 673.

1) Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie **11,** 676 bis **23,** 13.



ist, sonst die des Gesamtdruckes), welche vorgenommen werden muss, um verschiedene Lösungen desselben Stoffes auf gleichen Druck zu bringen und damit auch K für alle Lösungen gleich zu machen. Es wird also nach diesen Annahmen eine Kompression, die der gelöste Stoff selbst auf das Lösungsmittel ausübt, genau so auf das Gleichgewicht einwirken, als dies eine Vermehrung des äusseren Druckes thun würde.

Um quantitativ die Grösse dieses Druckeinflusses bestimmen zu können, müssen wir uns folgender Formel bedienen, die Planck[1]) vor einigen Jahren abgeleitet hat:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial p} = + \frac{\Delta v}{RT}.$$

Wenn wir R in Literatmosphären angeben, so bedeutet Δv die Volumabnahme in Litern, die eintritt, falls ein Mol undissociierter Substanz in seine Ionen zerfällt. Integrieren wir diese Gleichung unter der Annahme, dass der Ausdruck auf der linken Seite über ein grösseres Druckintervall konstant ist, so erhalten wir die Beziehung:

$$(2) \qquad RT \ln K_1 - RT \ln K_2 = (p_1 - p_2)\, \Delta v.$$

Bei der Durchführung dieses umkehrbaren Prozesses finden wir die Arbeiten nicht wie sonst gleich, sondern um den auf der rechten Seite stehenden Betrag verschieden. Es können also auch die Konstanten nicht mehr gleich sein, sondern müssen sich um Beträge voneinander unterscheiden, die sich aus der obigen Gleichung ergeben.

Um nun die zahlenmässige Korrektion an den Konstanten anbringen zu können, ziehen wir eine Erscheinung heran, die bisher ganz unerklärt ist, die aber nach meiner Meinung aufs engste mit der Abweichung der starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz verknüpft ist, nämlich die Neutralsalzwirkung bei der Inversion des Rohrzuckers. Arrhenius[2]) hat aus der Veränderung der Inversionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Neutralsalzen unter Abzug aller berechenbaren Korrektionen die Vergrösserung des Dissociationsgrades einer 0,05 norm. Essigsäure berechnet. Aus der Vergrösserung des Dissociationsgrades ergiebt sich eine Vergrösserung der Konstanten, wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Nun ist durch Fanjung[1]) der Einfluss des Druckes auf die Konstante experimentell bestimmt worden. Wir können jetzt also mit der Planckschen Formel die Druckerhöhung bestimmen, die durch Auflösung eines Salzes in dem Lösungsmittel hervorgerufen wird. Diese Druckerhöhungen finden wir ebenfalls in der untenstehenden Tabelle. Um nun die Grösse Δv festzustellen, müssen wir die Annahme machen, dass bei der Dissociation eine Drucksteigerung von mindestens etwa 1000 Atmosphären stattfindet, was in guter Uebereinstimmung mit den anderen Druckwerten der Tabelle steht. Diese Annahme hat zur Folge, dass Δv ungefähr gleich 0,05 Litern wird. Jetzt haben wir alle Grössen, um die Konstanten der starken Elektrolyte auf den Binnendruck des reinen Wassers zu reduzieren.

Ich habe diese Rechnung für die Konzentrationen von $NaCl$ und KCl durchgeführt. Die korrigierten wie unkorrigierten Werte von K aus Leitfähigkeitsmessungen finden sich ebenfalls in der Tabelle und stimmen für die nur angenäherte Bestimmungsweise gut genug miteinander überein.

Essigsäure $K = 1{,}80 \cdot 10^{-5}$.

$NaCl$, $v =$	8	20	40	80	133
Essigsäure α: grösser um %	18	13,2	8,7	3,8	3,0
Essigs.: $K \cdot 10^5 =$	2,51	2,31	2,13	1,94	1,91
Zunahme des Binnendruckes in Atm.	739	554	372	165	130
$NaCl$ K unkorr.	0,479	0,289	0,192	0,138	0,107
$NaCl$ K korr.	0,102	0,091	0,088	0,098	0,082
KCl K unkorr.	0,551	0,335	0,221	0,145	0,109
KCl K korr.	0,117	0,105	0,102	0,103	0,083

Erster Vorsitzender: Ich möchte fragen, ob die K-Werte genügend konstant sind?

Herr Dr. von Steinwehr: Falls keine Volumänderung bei der Dissociation eintritt, fällt die rechte Seite von Gleichung 2 fort. Wir haben dann die gewöhnliche Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. Ist der Volumeinfluss das einzige, was die Inkonstanz von K_1 hervorruft, so müssen nach dieser Gleichung die Grössen K_2 wieder konstant sein.

Erster Vorsitzender: Wünscht noch jemand das Wort? — Dann sind wir zum Schluss

1) Planck, Wied. Ann. **32**, 489.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 10 (1899).

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 10 (1899).

unserer Arbeit gekommen. Meine Herren! Es bleibt uns nur noch übrig, ein paar Depeschen zu verlesen, die soeben angekommen sind.

Herr Professor Dr. Wagner: 1. Der Verein Deutscher Chemiker, der auch eingeladen war, teilt unserm Ersten Vorsitzenden mit, dass er verhindert sei, an unserer Arbeit teilzunehmen, uns aber besten Erfolg wünsche. 2. Professor Klimenko aus Odessa und Herr Dr. Kellner aus Gravosa teilen mit, dass sie ebenfalls verhindert seien, und wünschen uns auch besten Erfolg.

Erster Vorsitzender: Mit Dank an die Herren Vortragenden schliessen wir mit der Hoffnung, dass durch die Anregung des Herrn Professor Ostwald, sei es mit, sei es ohne Aenderung des Namens, unsere Gesellschaft einer neuen Blüteperiode entgegengeht. (Grosser Beifall.)

Schluss 1 Uhr.

Herr Geheimrat Dr. Ostwald-Leipzig:

REDE AM GRABE BUNSENS.

Hochansehnliche Versammlung! Nachdem wir vor wenigen Tagen unsere Zusammenkunft mit der Betrachtung von Robert Bunsens Lebenswerk eingeleitet hatten, drängt es uns heute, sie zu schliessen, indem wir den Tribut unserer Liebe und Ehrfurcht auch an dieser Stelle niederlegen, wo unter einem Hügel Erde das Wenige ruht, was von seiner körperlichen Erscheinung übrig geblieben ist. Wie gerne wären wir vor sein Haus gezogen und hätten aus seinem leuchtenden Auge und herzlichen Lächeln den Segen empfangen, dessen wir zu dem Werke bedürfen, das wir in seinem Namen auszuführen gedenken. Es hat nicht sein sollen; der unerbittliche Tod hat uns jene Thür verschlossen und weist uns an diesen Ort der Trauer.

Aber wir wissen eines. Wir wissen, dass der kleine Rest von Staub und Asche unter diesem Hügel ebensowenig das darstellt, was wir Bunsen nennen, wie eine einzelne Welle, die im letzten Abendlicht verrinnt, den Strom bedeutet, auf dessen Oberfläche sie dahinzieht. Nein; den Strom sehen wir durch weite Länder ziehen, wir sehen ihn hier Schiffe tragen, dort Mühlen treiben, dann Felsen durchbrechen und Thäler wässern. So wandern auch unsere Gedanken von diesem Orte alsbald über weite und herrliche Länder zurück, die er uns erschlossen und wir werden uns dessen inne, dass diese Grabstätte nur ein Symbol ist eines wundersamen Lebens, eines Lebens voll Glanz und unendlicher Fülle, segensreich in der Vergangenheit und unvernichtbar für die Zukunft.

Ja, unvernichtbar und unsterblich ist dieses Leben. Vielfältig sind die Formen, in denen sich frommer Glaube den unausdenkbaren und unvollendbaren Gedanken der Ewigkeit zu versöhnen sucht. Und unsere Wissenschaft lehrt uns ja auch eine Ewigkeit und Unzerstörbarkeit, die des Stoffes und der Energie. Aber wir fühlen es: diese Unsterblichkeit ist es nicht, die wir hier empfinden, sondern hier ist mehr. Denn beide, der Stoff wie die Energie sind zwar unverwüstbar der Menge nach, aber auch unerkennbar und unpersönlich nach ihren Wandelungen. Einen Tropfen Wasser können wir vom anderen nicht mehr unterscheiden, wenn auch der eine als Todesschweiss die Stirn eines Sterbenden bedeckt hatte, und der andere als Freudenthräne im Augenblicke höchster menschlicher Seligkeit ein liebendes Auge schmückte. Aber ein Leben wie Bunsens behält Art und Wert dauernd, und er ist auch nach seinem körperlichen Tode nicht wieder ein Teil einer unterschiedlosen Masse geworden.

Und noch in anderer Weise unterscheidet sich das geistige Leben von dem des Stoffes und der Energie. Das letztere ist von dem Gesetze der Erhaltung beherrscht, bei jenem dürfen wir ein Gesetz der Steigerung und Vermehrung erkennen. Denn Bunsen lebt uns ja. Täglich erfahren wir von neuem seine Belehrung und Führung, täglich können wir unsere Kräfte durch seine Hilfe stärken, und unerschöpflich bleibt diese Wirkung bis in die fernsten Zeiten. Zwar werden nach nicht langer Zeit auch die letzten Männer dahin sein,



in deren Geist er persönlich die Keime seiner Wissenschaft gesäet hatte. In wunderlich gebrechlicher Gestalt stellt sich uns dann diese Unvergänglichkeit dar. Einige Bogen Papier und schwarze Zeichen darauf -- das ist die Quelle, aus der uns fort und fort Bunsens Leben entgegensprudelt, aus der unerschöpflich und unversiegbar jedem Naturforscher immer neue Kraft und Hilfe sich darbietet. Und wenn die Blätter, auf denen Bunsens Arbeiten zuerst gedruckt worden sind, zu Staub zerfallen, so sind inzwischen neue Drucke hergestellt worden, in die ohne Verlust alles übergegangen ist, was jene ersten enthalten hatten.

Erkennen wir so ein Gesetz der Erhaltung der geistigen Energie, so werden wir auch das ihrer Vermehrung nicht verkennen können. Nachdem er uns in der Spektralanalyse gleichsam einen neuen Sinn verliehen hatte, nehmen wir mit dessen Hilfe nicht nur wahr, was er damit gefunden hatte, sondern fast unabsehbar weit sind die Entdeckungen gediehen, die nach ihm ohne seine persönliche Teilnahme gemacht worden sind, und die doch nicht hätten gemacht werden können, wenn er nicht vorangegangen wäre. Und so wirken alle seine Arbeiten, nicht allein unvernichtbar wie die Materie, sondern lebend und sich vermehrend nach höheren Gesetzen.

Indem er als erster durch die Wildnis des Unerklärten uns seine königlichen Wege gebrochen hat, spart er allen nachfolgenden Generationen die dazu erforderliche Arbeit, und ermöglicht es ihnen dadurch, ihrerseits unermüdet weiter zu dringen. So nehmen wir sein Leben in das unsere auf, und je mehr jeder von uns davon aufnimmt, um so wirksamer und lebendiger wird es. Das ist die Unsterblichkeit, die wir an ihm empfinden.

Und wenn selbst, zwar nicht nach Jahrhunderten, aber vielleicht nach Jahrtausenden die Formen menschlichen Denkens sich so weit geändert haben werden, dass eine unmittelbare Wirkung solcher Art weniger und weniger stattfindet, so wird doch das geistige Leben jener fernen Zeit aus dem unsrigen hervorgewachsen sein und darum seine Bestandteile enthalten. Vielleicht macht sich dann das Gesetz geltend, dass auch die gewaltigste Persönlichkeit allmählich in der grossen Einheit des geistigen Lebens verschwindet — seiner Wirkung nach kann es aber nicht verschwinden und bleibt doch unsterblich und wirksam.

Meine Herren! Mit Ernst und Ehrfurcht zwar, aber nicht in hoffnungsloser Trauer nehmen wir von dieser Stätte Abschied. Wir wissen, dass wir mit uns nehmen und in uns bergen, und unsern Kindern und Kindeskindern übermitteln können, was uns Teures und Wertes entgegenklingt aus dem Namen Robert Bunsen.

Erster Vorsitzender, beim Niederlegen des Kranzes:

„Dem grossen Forscher, in tiefster Ehrfurcht, die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.“

Herr F. W. Küster-Clausthal:

ÜBER DIE GLEICHZEITIGE ABSCHEIDUNG VON EISEN UND NICKEL AUS DEN GEMISCHTEN LÖSUNGEN DER SULFATE[1]).

Meine Herren! Im vorigen Jahre habe ich Ihnen über Resultate berichtet, welche Herr Toepffer bei der Bearbeitung des Problemes der gleichzeitigen elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus ihren gemischten Lösungen erhalten hatte. Es hatte sich in mehreren Fällen merkwürdigerweise gezeigt, dass von zwei Metallen in derselben Lösung vorzugsweise das unedlere abgeschieden wird. Um den Grund dieser Erscheinung aufzufinden, hatte ich, worüber ebenfalls schon auf der vorjährigen Versammlung berichtet wurde, Herrn Dr. H. v. Steinwehr die kathodischen Zersetzungsspannungen gegen die Kalomel-Normalelektrode von verschieden konzentrierten Eisen- und Nickelsulfatlösungen bei wechselndem Zusatz von Schwefelsäure messen lassen. Die Zersetzungspunkte wurden nicht, wie sonst üblich, durch Knicke

1) Der Vortrag wurde nicht gehalten, da ich noch in letzter Stunde durch einen Trauerfall in der Familie verhindert wurde, die Versammlung zu besuchen.
F. W. K.

in den Kurven, welche die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung darstellen, gefunden. Es war dies nicht möglich, da der Wasserstoff, als das viel edlere Element, in fast allen beobachteten Fällen unter dem Zersetzungspunkte des Metalls schon in so grosser Menge herausging, dass die bei dem zu messenden Zersetzungspunkte hinzukommende äusserst geringe Metallmenge die Stromstärke nicht in merkbarer Weise beeinflusste, zumal bei den fraglichen Spannungen die Stromstärke infolge von Unregelmässigkeiten in der Wasserstoffentwicklung eine recht schwankende ist. Die Zersetzungspunkte wurden daher folgendermaassen bestimmt. Die von aussen angelegte kathodische Spannung wurde 10 Minuten konstant gehalten, dann die Elektrode, die aus einem kurzen Stückchen Platindraht bestand, herausgenommen und in konzentrierte Salzsäure getaucht. Dies Verfahren wurde, in kleinen Spannungsintervallen unter dem Zersetzungspunkt beginnend, bis über diesen Punkt hinaus wiederholt. Der Punkt, bei dem sich dann die erste Spur einer Gasentwicklung in der Salzsäure zeigte, wurde als der Zersetzungspunkt angesehen.

Anoden- und Kathodenraum waren hier und bei allen späteren Versuchen durch eine dicht mit Watte verstopfte Oeffnung voneinander getrennt, um Störungen durch das an der Anode gebildete Oxydsalz zu verhindern. Mehrfach vorgenommene Titrationen der Anoden- und Kathodenflüssigkeit ergaben denn auch nach längerer Elektrolyse, dass das Oxydsalz fast quantitativ im Anodenraum zurückgehalten worden war.

Das wesentliche Ergebnis der Untersuchung, soweit sie damals gediehen war, ist das folgende gewesen. Bei allen untersuchten Lösungen von Nickelsulfat und Ferrosulfat in Konzentrationen von 0,01 Mol n. bis 1 n. unter wechselndem Gehalte an Schwefelsäure von 0 bis 0,1 Mol n. wurde eine fast konstante Differenz von 0,1 Volt zwischen korrespondierenden Eisen- und Nickellösungen beobachtet, so dass das Eisen durchweg schwerer herausging als das Nickel. Ein geringer Einfluss der Säurenkonzentration auf den Abscheidungspunkt wurde ebenfalls festgestellt. Da Toepffer auch bei der Elektrolyse gemischter Zink- und Eisensulfatlösungen vorwiegend Zinkabscheidung bekommen hatte, so habe ich auch die kathodischen Zersetzungspunkte von Zinksulfatlösungen unter den gleichen Verhältnissen aufgesucht wie beim Nickel und Eisen. Das Ergebnis ist, dass auch die Punkte für Zink immer etwa 0,1 Volt höher liegen als die für Eisen. Die Zahlen für die kathodische Abscheidung von Zink sind in der folgenden Tabelle enthalten, in welcher die Konzentration für Zinksulfat und Schwefelsäure in Molekularnormalitäten angegeben ist.

	Schwefelsäure		
	0	0,01	0,1
Zinksulfat	Zersetzungspunkte		
1,0	1,110	1,125	1,132
0,1	1,14	1,20	1,18
0,01	1,18	1,28	1,29

Hieraus und aus den früher gewonnenen Zahlen ist ersichtlich, dass die vorwiegende Abscheidung des unedleren Metalls nicht daran liegen kann, dass unter den vorliegenden Versuchsbedingungen das unedlere Metall einen niedrigeren Zersetzungspunkt hat, als das edlere, also bei der elektrolytischen Abscheidung sich edler verhält, sondern dass hier andere Gründe für das anormale Verhalten vorliegen müssen.

Um die elektrolytische Abscheidung gewichtsmässig verfolgen zu können, müssen natürlich Elektroden mit grösserer Fläche angewendet werden, als die zu den Zersetzungsspannungen benutzte Drahtelektrode besass. Mehrere Abscheidungsversuche in der Nähe des mit dem kurzen Drahte gemessenen Zersetzungspunktes wiesen darauf hin, dass die Abscheidung an Platinblechen von 18 qcm doppelseitiger Oberfläche leichter erfolgte als an dem kurzen Draht. Es wurden deshalb vergleichende Messungen der Zersetzungsspannung in den zu untersuchenden Lösungen angestellt. Diese ergaben das Resultat, dass der Zersetzungspunkt an der Blechelektrode thatsächlich tiefer liegt als an der Drahtelektrode, wie folgende Mittelwerte einiger Messungen zeigen.

	Blech	Draht
0,1 $FeSO_4$ 0,01 H_2SO_4	0,96	1,024
0,1 $NiSO_4$ 0,01 H_2SO_4	0,792	0,925

Bei diesen Versuchen stand das Elektrodenblech mit seinem unteren Rande auf der Mündung der Röhre, welche die Verbindung zur

Normalelektrode vermittelte, war also ebenso angeordnet wie früher schon die Drahtelektrode. Da schon bei den ersten Zersetzungsspannungen der grosse Einfluss des Wasserstoffs auf die Abscheidung hervorgetreten war, so war es wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle der Wasserstoff die Verschiebung des Zersetzungspunktes veranlasste. Dies zeigte sich deutlich, als die Zersetzungsspannung einer 0,1 n. Eisensulfatlösung gemessen wurde, der keine Schwefelsäure zugesetzt worden war. Um die Erhöhung des Säuregehaltes durch Ausfallen von Eisenhydroxyd zu vermeiden, wurde die Messung zweimal in ganz frisch bereiteten Lösungen vorgenommen. Die Mittelwerte der gemessenen Punkte waren:

	Blech	Draht
0,1 $FeSO_4$ keine H_2SO_4	0,925	0,950

Wie man sieht, liegen die Zersetzungspunkte an beiden Elektroden hier viel näher bei einander. Dass sie nicht zusammenfallen, mag daran liegen, dass die Eisenlösungen durch Hydrolyse immer noch so viel Wasserstoff-Ionen enthalten, dass durch sie die geringe Erhöhung des Zersetzungspunktes bewirkt werden kann. Die gemischten Lösungen, welche für jede der Komponenten Ferrosulfat und Nickelsulfat 0,1 n. und für Schwefelsäure 0,01 n. waren, wurden ebenfalls mit beiden Elektroden gemessen. Es fand sich im Mittel

	Blech	Draht
0,1 $NiSO_4$ 0,1 $FeSO_4$ 0,01 H_2SO_4	0,796	0,928

Die Abscheidungspunkte sind in beiden Fällen praktisch dieselben, wie wenn eisenfreie Nickelsulfatlösung benutzt worden wäre.

Um nun zu untersuchen, was an und um den Zersetzungspunkt des *Ni* sich an der Elektrode abschied, wurde eine grosse Zahl von Messungen auf folgende Weise gemacht. In der zuletzt erwähnten Lösung wurde das Kathodenpotential an der Blechelektrode eine Stunde lang konstant erhalten, dann die Gewichtszunahme der Elektrode festgestellt. Hierauf wurde die Elektrode mit etwa 18prozentiger Schwefelsäure behandelt und diese Lösung mit etwa 0,01 n. Permanganat-Lösung titriert. Dies Verfahren wurde, unter dem Zersetzungspunkt beginnend, in Intervallen von etwa $^1/_{100}$ bis $^2/_{100}$ Volt bis weit über den Zersetzungspunkt hinaus fortgesetzt. Das Ergebnis war, dass schon am Zersetzungspunkte des *Ni* wenige Zehntel Milligramme wägbarer Metallabscheidung, die mit steigender Spannung natürlich zunahm, erhalten wurden. Das niedergeschlagene Metall enthielt aber noch kein Eisen. Die messbare Abscheidung dieses Metalls begann erst bei einer Spannung, die zwischen den Zersetzungspunkten von Eisen und Nickel lag, und zwar wurde das Eisen in geringerer Menge abgeschieden als das Nickel. Es würde jedoch zu weit führen, auf diese zahlreichen und schwierigen Versuche hier näher einzugehen [1]. Sichergestellt ist hiermit, dass das Nickel früher als das Eisen auch aus den gemischten Lösungen abgeschieden wird, und es fragt sich nun, wie das mit den Resultaten Toepffers in Einklang zu bringen ist. Nach seinen Versuchen sollte mit abnehmender Stromdichte die Menge des Eisens in den Eisen-Nickel-Niederschlägen mit sinkender Spannung zunehmen, und zwar dahin konvergieren, dass beim Strom 0 reines Eisen ausfiele. Toepffer war bei seinen Messungen niemals unter $7,5 \cdot 10^{-3}$ Amp./qcm heruntergegangen und hatte von hier ab auf Strom 0 extrapoliert. Da ein derartiges Verhalten nach den Resultaten der Zersetzungsspannungsmessungen unmöglich ist, so wurde ein Teil der Toepfferschen Versuche nachgemacht und bis an den Zersetzungspunkt hin quantitativ verfolgt. Für diese Versuche wurde eine grössere Menge 0,1 Mol n. Ferrosulfat und 0,1 Mol n. Nickelsulfat-Lösung hergestellt. Beide Lösungen waren 0,01 Mol n. für Schwefelsäure. Es wurden hieraus Lösungen verschiedenen Prozentgehaltes an Eisen und Nickel hergestellt, und zwar 10, 20, 40, 60, 80 und 90 % Eisen enthaltend. Ausserdem wurde eine für Eisen und Nickel 0,2 n Lösung von 50 % Eisen und Nickel und für Schwefelsäure 0,01 n Lösung untersucht. Die angewendeten Stromdichten schwankenzwischen 0,00085 und 0,0067 Amp./qcm, schliessen also noch die untere Grenze der Toepfferschen Messungen ein und gehen herunter bis fast an den Zersetzungspunkt des Nickels. Die Spannungen (es wurden nur

1) Näheres wird in der Zeitschr. f. anorgan. Chemie mitgeteilt werden.



Gesamtbadspannungen gemessen) lagen zwischen 4,75 und 16 Volt. Bei vom Zersetzungspunkt ansteigender Spannung zeigt sich zunächst, dass Eisen sich in bedeutend geringerer Menge abscheidet als Nickel. Der Prozentgehalt an Eisen nimmt dann plötzlich zu bis zu einem stark abgeflachten Maximum, um dann wieder ein wenig zu fallen. Hier schliessen die Messungen Toepffers an, der mit steigender Stromdichte ein fortlaufendes Fallen im Prozentgehalte an Eisen beobachtet hat. Die Beschaffenheit der Niederschläge war bei den niedrigen Spannungen eine ganz andere als nach dem plötzlichen Anstieg des Eisengehaltes in den Legierungen. Während im ersten Falle die Platinbleche mit einem mattgrauen Ueberzuge und feinen schwarzen Punkten bedeckt waren, sind die Niederschläge bei Spannungen über 7 Volt (0,014 Amp./qcm Stromdichte) blank, und zwar um so glänzender, je mehr das Gewichtsverhältnis des Eisens zum Nickel im Niederschlage sich dem Werte 3:1 nähert, also bei 75 % Eisen. Dieses Verhältnis wird am nächsten erreicht, wenn die Lösung 50 % Eisen enthält. Bei dieser Lösung ändert sich auch das Verhältnis des Eisens zum Nickel über den ganzen Bereich der Spannungsvariation am allerwenigsten. Es liegen die gefundenen Prozentgehalte Eisen zwischen 74,5 und 77,6 % Eisen bei einer Steigerung der Spannung von 5 auf 16 Volt, und zwar lässt sich in diesem Intervalle weder ein An- noch ein Abstieg erkennen, da die Schwankungen im Prozentgehalte zu gross sind, um einen Gang erkennen zu lassen. Es ist wohl möglich, dass sich eine Metallverbindung F_3Ni abscheidet, worauf sowohl die konstante Zusammensetzung als auch die besondere Art der Abscheidung hinweisen. Da Potentialmessungen hier möglicherweise Entscheidung hätten bringen können, so wurden Platinelektroden überzogen mit Eisen und Nickel und mit dieser Legierung in einer Lösung von 0,5 Mol n. Nickelsulfat und 0,5 n. Eisensulfat gegen die Normalelektrode gemessen. Während die Legierungselektroden mehrere Tage lang etwa 0,600 Volt anzeigten, fielen die Eisenelektroden von 0,7 Volt bis unter den Wert der Legierung, und die Nickelelektroden stiegen von weniger als 0,1 Volt auf ca. 0,55 Volt. Man kann vielleicht sagen, dass dieses Verhalten für obige Anschauung zu sprechen scheint.

Was nun die relative Menge des Eisens in Lösung und im Niederschlage bei den anders zusammengesetzten Lösungen betrifft, so findet sich im allgemeinen, dass der Niederschlag etwa 20 bis 25 % Eisen mehr enthält als die Lösung bei Lösungen, die über 10 und unter 90 % Eisen enthalten. Die Lösung mit 10 % Eisen liefert einen Niederschlag mit im Maximum 28 % Eisen und die Lösung mit 90 % Eisen einen solchen von 98 % Eisen. Es geht ferner aus diesen Messungen hervor, dass Eisen, selbst wenn in überwiegender Menge in Lösung vorhanden, bei kleinen Spannungen doch in geringerer Menge herausgeht als Nickel. Dass es bei stärkeren Strömen in grösserer Menge auftritt, könnte vielleicht folgende Betrachtung erklären. Während bei einer unendlich langsamen Abscheidung natürlich allein die umkehrbare Arbeit maassgebend für das ist, was abgeschieden wird, liegen die Verhältnisse ganz anders, sobald die Geschwindigkeit der Abscheidung mit in Frage kommt; denn mit zunehmender Geschwindigkeit tritt der Einfluss etwaiger Abscheidungswiderstände hervor. Es ist gerade so wie bei dem Verlaufe einer chemischen Reaktion; verläuft sie unendlich langsam, so bildet sich das Stabilste. Mit der Vergrösserung der Geschwindigkeit treten Zwischenprodukte von geringerer Stabilität auf, die ihr Entstehen wohl einer grösseren Bildungsgeschwindigkeit verdanken. Es scheint sogar so, als ob die Bildungsgeschwindigkeit weniger stabiler Produkte fast immer grösser ist als die unter gleichen Bedingungen möglicher, aber stabilerer Produkte (Ostwalds Satz). Nernst weist in seinem Lehrbuche darauf hin, dass für die Reaktionsgeschwindigkeit (Stromstärke) eine Art Ohmsches Gesetz existieren muss, so dass

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Chemische Kraft}}{\text{Chemischer Widerstand}}$$

ist.

Um dies zu illustrieren, wurden getrennte Lösungen von 0,1 $NiSO$ und von 0,1 $ZnSO_4$, beide mit 0,01 Mol n. H_2SO_4 mit gleicher Spannung, gleicher Stromdichte und bei gleicher Zeit des Stromdurchganges elektrolysiert und die Gewichtszunahme an der Kathode festgestellt. Im Einklang mit allen früheren Versuchen fand sich denn auch, dass bei einer Steigerung der Stromdichte von 0,003 auf



0,011 Amp./qcm das Verhältnis $\frac{\text{Gramme } Zn}{\text{Gramme } Ni}$ von 5,9 auf 3,5 sank, also immer viel mehr Zink als Nickel an der Kathode abgeschieden wurde, so dass thatsächlich, wie schon früher vermutet, das Verhältnis abgeschiedenes $\frac{H_2}{Zn}$ bedeutend kleiner als $\frac{H_2}{Ni}$ gefunden worden ist.

Es ist also nicht nur die Abnahme der freien Energie für den Verlauf einer Reaktion maassgebend, sondern auch die Widerstände, welche ihr entgegenstehen, und die sich um so mehr bemerkbar machen müssen, je schneller der Vorgang sich abspielt. Es würde also die vorwiegende Abscheidung von Eisen vor Nickel und von Zink vor Eisen darauf zurückzuführen sein, dass bei der Abscheidung des unedleren Metalles geringere Widerstände zu überwinden sind als bei der des edleren, was dann auch für die anderen von Toepffer untersuchten Kombinationen gelten würde.

REPERTORIUM.

ANALYSE.

Eine schnelle und exakte Methode zur quantitativen Bestimmung von Kupfer in Kiesen durch Fällung mit Aluminium und nachfolgende Elektrolyse. O. N. Heidenreich. Zeitschr. f. analyt. Chemie **40**, 15. Verf. löst 2 bis 5 g des Kieses in Königswasser, dampft die Salpetersäure ab, nimmt mit 5 ccm verdünnter Salzsäure und 10 ccm Wasser auf, spült das Ganze in einem Erlenmeyer, verdünnt auf 100 ccm und erwärmt mit überschüssigem Aluminiumblech auf dem Sandbade. Ist die Lösung farblos, also alles Eisenoxyd reduziert, so wird filtriert, der Rückstand (Kupfer und Aluminium) bis zur Entfernung des Chlors ausgewaschen, das Filter verascht und das Kupfer und Aluminium in Salpetersäure gelöst. Dann wird, wie gewöhnlich, das Kupfer elektrolytisch bestimmt. H. D.

METALLOIDE.

F. J. Machalske hat der Electrical World and Engineer **37**, 360, einige Einzelheiten über eine von ihm ausgearbeitete Methode der **elektrolytischen Phosphorgewinnung** mitgeteilt, eine Methode, die von der „Anglo-American Chemical Co." zur Darstellung des gelben und roten Produktes im grossen benutzt wird. Als Rohmaterial dient das gewöhnliche Phosphat, das als Dünger verwandt wird. Zur Zeit sind zwei Oefen installiert. Jeder hat eine Kammer von 30 : 44 cm Kohlenboden, an der Seite mit gebrannter Magnesia gefüttert, im übrigen aus feuerfestem Thon und Ziegeln bestehend. Jeder Ofen hat oben eine Oeffnung zum Einfüllen und zur Aufnahme einer Kohlenelektrode von 2,4 m Länge und 10 cm Dicke. Mit dem Ofen will Machalske eine Temperatur von 3800 bis 3900° (= 7000° Fahrenheit!) erreichen, bei der in 15 Minuten 75 Pfund Phosphatstein reduziert werden sollen. Der Phosphor wird unter Wasser kondensiert und die Schlacke läuft seitlich ab, so dass der Betrieb kontinuierlich ist. Den Strom liefert die New Yorker Power Co. Die Kosten sollen 14 Cts. pro Kilogramm betragen, wenn die Pferdekraftstunde (englische) mit 3 Cts. bezahlt wird. Leider enthält uns der Verf. die Methode vor, die die Temperaturen zu messen gestattete.

Machalske behauptet, im elektrischen Ofen eine neue Metallverbindung dargestellt zu haben, die wie Silber aussieht, von Schwefel- und Salzsäure nicht angegriffen wird, wohl aber schwach von konzentrierter Salpetersäure. Spezifisches Gewicht 10,02, guter Elektrizitätsleiter bei gewöhnlichen Temperaturen, aber ein Isolator bei 100° und darüber. Man kann neugierig sein, was für eine sonderbare Verbindung das ist. Leider fehlen genauere Angaben. Auch will er in seinem Ofen Chlorkohlenstoffe, besonders Kohlenstofftetrachlorid, durch Behandeln einer Mischung von Kohle, Sand und Kochsalz hergestellt haben. H. D.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. D. R.-P. Nr. 116871 (1899). Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer. Auf Grundlage des D. R.-P. Nr. 100233, bezw. Nr. 100234 werden Benzidine in der Art gewonnen, dass Nitrokörper elektrochemisch zu Hydrazokörpern reduziert und diese dann in üblicher Weise mittels Säuren umgelagert werden. Das neue Verfahren führt die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung nur bis zur Azostufe durch, säuert dann die Kathodenlauge an und vereinigt nun die weitere Reduktion und die Umlagerung in eine Operation. Dabei sollen wesentlich bessere Ausbeuten an Benzidinen erhalten werden, weil man den Reaktionsverlauf so regeln kann, dass die Umlagerungsgeschwindigkeit stets grösser bleibt als die Reduktionsgeschwindigkeit, wodurch die Diphenylinbildung gehemmt wird.

Beispiel. 10 Teile Nitrobenzol werden in 90 Teilen 70prozentigen Alkohols unter Zusatz



von 2 Teilen Aetznatron bei einer Temperatur von 60 bis 80° zu Azobenzol reduziert. Sodann lässt man 25 Teile konzentrierte Schwefelsäure zufliessen und reduziert gleichfalls bei 80° bis zur Beendigung des Versuches. Die Stromverhältnisse können innerhalb weiterer Grenzen schwanken. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Benzidinsulfat abfiltriert. E.

SPRECHSAAL.

An die Redaktion der Zeitschr. f. Elektrochemie.

Die Prioritätsfrage zwischen den Herren Dr. Bredig, Hahn und Job wird erledigt, wenn man nachschlägt Phil. Magazine 1868, **35**, 334. Fred. Guthrie beschreibt an dieser Stelle einen ähnlichen Apparat, wobei er die Niveauänderungen zum automatischen Ausgleich der Stromänderungen benutzte. Die Zeitschrift „Nature" sagte vor einigen Jahren, es sei dies der einzige ihr bekannte „Self-acting continuous Rheostat".

Amsterdam, 22. Mai 1901.

Dr. phil. H. A. Naber.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig.)

Ausgelegt am 9. Mai 1901:

Rabe, St. Petersburg, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. R. 13221 vom 9. 6. 99. Kl. 12i.

Zühl und Eisemann, Berlin, Verfahren zur Darstellung von phosphor- und schwefelwasserstofffreies Acetylen lieferndem Calciumcarbid. Z. 2960 vom 15. 3. 00. Kl. 12i.

Allgemeine Thermitgesellschaft m. b. H., Essen a. d. Ruhr, Verfahren zum Vereinigen metallischer Körper miteinander durch ein mittels Aluminium aus seinen Verbindungen ausgeschiedenes, flüssiges Metall. C. 8614 vom 8. 11. 99. Kl. 49f.

Lavollay und Bourgoin, Paris, Verfahren zur Reinigung von Wässern beliebiger Art durch unlösliche Manganate. L. 14444 vom 28. 6. 00. Kl. 85c.

Schwerin, Wildenhoff, Verfahren der Extraktion von Zucker mittels Elektricität. M. 18790 vom 26. 10. 00. Kl. 89c.

Am 13. Mai 1901:

Kentler und Steinert, Köln a. Rh., Vorrichtung zur magnetischen Scheidung. Zusatz zu Patent 115808. K. 17939 vom 1. 4. 99. Kl. 1b.

— Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Scheidung, insbesondere von schwach magnetischem Gute. Zusatz zu Patent 115808. K. 17940 vom 1. 4. 99. Kl. 1b.

Saline Schweizerhalle von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle bei Basel, Verfahren zur Reinigung von Soole. Zusatz zu Patent 118451. S. 12326 vom 22. 3. 99. Kl. 12l.

Jahr, Berlin, Verfahren zur Verbesserung der Stromerzeugung bei Erdelementen. J. 5919 vom 9. 10. 00. Kl. 21b.

Patenterteilungen.

Erteilt am 13. Mai 1901:

Schuckert, Nürnberg, Verfahren zur Herstellung neutraler Fette, Oele und Mineralöle. Nr. 121689 vom 15. 9. 00. Kl. 23a.

Martin, Sharrow Sheffield, und Stubbs, Edegate, Verfahren zur Fällung von Gold aus Chlorid- oder Bromidlösungen. Nr. 121800 vom 14. 3. 99. Kl. 40a.

Nodon, Paris, Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. Nr. 121812 vom 24. 8. 00. Kl. 21g.

Deutsche Magnalium-Gesellschaft m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse. Nr. 121802 vom 7. 7. 99. Kl. 40b.

Pataky, Berlin, Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. Nr. 121674 vom 23. 12. 99. Kl. 48a.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung der Abkürzungen. H. — Höchster Preis. N. — Niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen-Ruhr. Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte Anhalt. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London, Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise		16. bis 31. März Preise		1. bis 15. April Preise		16. bis 30. April Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	Alkohol, -Aethyl, 70er		44,20	—	44,20	44,50	44,20	—	44,20	44,10	Berlin.
2	— -Methyl, techn., 90%	100 kg	125,00	—			125,00	—			de Haën, Hannov.
3	Aluminium-Metall in Barren	kg	2,00	—	2,00	—	2,00	—	2,00	—	Metallges. Frkf.-M.
4	— — in Blech, 1—3 mm	„	4,50	—			4,50	—			D
5	— — in Blättern, 0,5 mm	„	5,00	—			5,00	—			„
6	— — fein gekörnt	„	4,90	5,25			4,90	5,25			„
7	— Pulver	„	6—14	—			6—14	—			de Haën, Hannov.
8	— Bronze	5% Al	3,00	—			3,00	—			D
9		10 „ „	4,00	—			4,00	—			„
10	Ammoniumcarbonat, subl. in Stücken	100 kg	78,50	81,00			78,50	81,00			„
11	— -chlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 „	56,00	60,00			56,00	60,00			de Haën, Hannov.
12	— — sublimiert	100 „	76,00	82,00			76,00	82,00			„
13	— -percarbonat										—
14	— -persulfat	kg	2,75	3,00			2,75	3,00			D



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise N.	1. bis 15. März Preise H.	16. bis 31. März Preise N.	16. bis 31. März Preise H.	1. bis 15. April Preise N.	1. bis 15. April Preise H.	16. bis 30. April Preise N.	16. bis 30. April Preise H.	Quelle der Preisangabe
15	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	217,30	222.50	212.20	221.50	214.70	222,50	204,50	209,60	Manch. u. London.
16	— — rein kryst.	100 kg	50,00	54,00			50,00	54.00			de Haën, Hannov.
17	— — reinstes	100 „	74,00	—			74,00	—			D
18	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.										—
19	Antimon	Tonne	715,70	726,30	715.75	726.00	705,50	726,00	705.50	715.75	London.
20	—	100 kg	64.50	65.00	63,50	64,00	63,00	63,50	62,50	63.00	Metallges. Frkf.-M.
21	— -oxyd, Pulver	kg	2.75	3,00			2.75	3,00			D
22	— -trisulfid [Antimonium crudum]	100 „	58.00	—			58,00	—			„
23	Arsen, rein kryst.		145.00	—	145.00	—	145,00	—	145,00	—	de Haën, Hannov.
24	Arsenik in Klumpen	Tonne	327.20	—	327.20	—	327.20	—	327.20	—	London.
25	— pulv.	„	358,00	368,00	358,00	368,00	358,00	368,00	312 50	—	Manchester.
26	Baryum-Metall (elektrolytisch)	g									—
27	Beryllium-Metall, pulv.	„	24.00	—			21.00	—			de Haën, Hannov.
28	— geschm.	„	150,00	—			150,00	—			„
29	Blei, spanisches	Tonne	280.00	294.00	264,50	271,00	252.00	266.00	249.00	262.00	London.
30	— englisches	„	284,00	307.00	278.50	284.00	266,00	278,50	260,70	271,00	„
31	—	100 kg	27,50	—	26.00	26.50	25,00	25,50	24,50	25,00	Metallges. Frkf.-M.
32	— -gelb, siehe Chrom.										—
33	— -glätte	100 „	32,00	35,00	30,00	33,00	27,50	30,00	27,50	30,00	—
34	— -mennige	100 „	41,60	—	41,60	—	41.60	—	41,60	—	London.
35	— -sulfat	100 „	25,50	26,00	25.50	26,00	25,50	26,00	25,50	26,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
36	— -superoxyd, puriss.	kg	3.60	4,00	3,60	4.00	3,60	4.00	3.60	4.00	D
37	— — techn., 96—98 %	100 „	85,00	90,00	85,00	90.00	85,00	90,00	85,00	90,00	de Haën, Hannov.
38	— -weiss, techn	100 „	55,00	—			53.00	—			„
39	— -zucker	100 „	39.50	40,50	39,00	40,00	39.00	40.00	39,00	40,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
40	Blutlaugensalz, gelbes	100 „	102,00	110.50	102,00	110,50	102.00	110,50	89.00	110,50	London u. Manch.
41	— —	100 „	132.00	133,00	135.00	—	120.00	—	120,00	—	Köln.
42	Bor, amorph.	dg — kg	8— 500	—	8— 500	—	8—500	—	8—500	—	D
43	Borax, Ia.	Tonne	36,00	—	35,00	36,00	35.00	—	35,00	—	Köln.
44	— kryst.	„	327,20	—	327,20	—	327.20	—	327,20	—	London.
45	— pulver.	„	347.60	—	347,60	—	347.60	—	317,60	—	„
46	— geschmolzen (Glas)	100 kg	270,00	290.00	270,00	290,00	270,00	290,00	270.00	290,00	D
47	Borsäure, techn. rein	100 „	55,00	58,00	55.00	58,00	55,00	58,00	55,00	58,00	„
48	Braunstein, gekörnt, 90 %	100 „	24,00	—			24,00	—			„
49	— pulver., 90 %	100 „	20.00	—			20.00	—			„
50	Cadmium-Metall, Blech	kg	12.00	—			12,00	—			de Haën, Hannov.
51	Calcium-Metall	g	18.00	—			18,30	—			„
52	— -carbid, 300 Liter pro Kilogramm	100 kg	45.00	55,00			35,00	40,00			„
53	Carborundum	kg	2,90	3,40			2,90	3,40			„
54	Cer-Metall	g	8,50	—			8.50	—			„
55	Cerit	kg	5,00	—			5,00	—			D
56	Chilisalpeter, siehe Natriumnitrat.										—
57	Chlor, flüss. i. Eisenbomben, netto	50 kg	75.00	—			75.00	—			D
58	Chlorkalk (Verbandspreis)	Tonne	148.30	153.10			148.30	153,40			London.
59	—	„	145,70	150.80	145, 0	150.80	145.70	150,80	140,50	145,70	Manchester.
60	Chloroform, rein, Ph. G. IV.	100 kg	210,00	230,00			210.00	230.00			D
61	Chrom-Metall, 98-99 % geschm., C-frei	100 „	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	A. Therm.-G. Ess.
62	— -gelb	100 „	210,00	—			210.00				D
63	— -orange	100 „	260,00	—			260,00				„
64	— -rot	100 „	128,00	—			128.00				„
65	— -säure, pur.	kg	240,00	270,00			240,00	270,00			de Haën, Hannov.
66	Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.										—
67	Didym-Metall, geschm.	g	23,00	—			23,00	—			de Haën, Hannov.
68	Eisenvitriol, reinstes	100 kg	20.00	—			20,00	—			D
69	— techn., Ph. G. IV.	Tonne	50,00	60,00			50,00	60,00			„
70	Erbium-Metall	g	13,00	—			13.00	—			de Haën, Hannov.
71	Formaldehyd (Formol)	100 kg	125,00	—			125,00	—			D
72	Ferrobor (20 % Bor)	kg	21.00	—			21,00	—			„
73	— -chrom, 30 % Chrom	100 „	65.00	—			65.00	—			„
74	— — 50 % Chrom	100 „	150.00	—			150,00	—			„
75	— — 60 % „	100 „	190,00	—			190,00	—			„
76	— -mangan { 50 % Mn	100 „	45.00	—			45,00	—			„
77	— -mangan { 80 % „	100 „	62.00	—			62,00	—			„
78	— -molybdän, 48—50 % Mo	kg	7.00	8,00			7.00	8,00			„
79	— -nickel, 30 % Ni	„	2.50	—			2,50	—			„
80	— — 90 % Ni	kg	5,50	—			5,50	—			„
81	— silicium, 15 % Si	100 kg	35,00	—			35.00	—			„
82	— -titan, geschm., 20/25 % Ti	kg	4.00	5.50	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	A. Therm.-G. Ess.
83	— -wolfram, 50 %	100 kg	360.00	400,00			360.00	400,00			D
84	— -zink, 5 % Fe	„	80,00	—			80,00	—			„
85	Flussspat in Stücken	100 „	7,00	—			7,00	—			„
86	Germanium-Metall, geschm.	g	—	150,00			—	150,00			de Haën, Hannov.
87	— pulv.	„	140,00	—			140,00	—			„
88	Gold, gefällt	„	3.40	—			3.40	—			„
89	Graphit, Ceylon	100 kg	120,00	—			120,00	—			„
90	Indium-Metall	g	17,00	—			17,00	—			„
91	Iridium, geschm.	g	5.00	—			5,00	—			„
92	Kalium-Metall	kg	70.00	75.00			70,00	75,00			„
93	— -bicarbonat, rein, Ph. G. IV.	100 „	70.00	—			70,00	—			D
94	— -bichromat	100 „	59,40	—	59.40	—	59.40	—	59.40	—	London u. Manch.
95	— — Ia.	100 „	62,00	—	61,00	62,00	61.50	62,00	62,50	63,00	Köln.
96	— -bisulfat, techn., geschm.	100 „	50.00	—			50,00	—			D
97	— -carbonat, raff., 80 %	Tonne	37.00	—	37,00	38,00	37,00	38.00	38.00	—	Köln.
98	— — — 90 %	„	40.00	—	40,00	41,00	40,00	41,00	41,00	—	„
99	— chloride, 80 %		14,25	—							
100	— — 85 „		14.35	—							
101	— — 88 „ Bei 500 Doppelcentnern.		14.45	—							
102	— — 90 „ Bei kleineren Mengen		14.55	—							
103	— — 95 „ Zuschläge per 100 kg.		14,75	—							Verkaufs-Syndikat der Kaliwerke Stassfurt
104	— — 96 „		14,85	—							
105	— — 97 „		14,95	—							
106	— — 98 „		15,15	—							
107	— — 98 „ nicht über 1/2 % $NaCl$	100 kg	15,25	—							
108	— -chlorat	Tonne									London u. Manch.
109	— -chromat, kryst.	100 kg	115,00	120,00			115,00	120,00			D

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise N.	H.	16. bis 31. März Preise N.	H.	1. bis 15. April Preise N.	H.	16. bis 30. April Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
110	Kaliumcyanid, 98 bis 100%	100 kg	225,00	—			210,00	—			de Haën, Hannov.
111	— -hydroxyd, 80% Aetzkali	Tonne	570,00	600,00			570,00	600,00			„
112	— — 88 bis 90 „ „	„	640,00	680,00			640,00	680,00			„
113	— -manganat	100 kg	50,00	—			50,00	—			D
114	— -nitrat, Salpeter, engl. raff.	Tonne	404,00	—	404,00	—	404,00	—	404,00	—	London.
115	— — puriss.	100 kg	75,00	—			75,00	—			—
116	— -percarbonat, pur.	100 „	800,00	—			800,00	—			D
117	— -hypermanganat, Ph. G. IV.	100 „	90,00	100,00	90,00	100,00	90,00	100,00	90,00	100,00	„
118	— -persulfat	kg	4,00	4,50			4,00	4,50			„
119	— -sulfat, reinstes, Ph. G. IV.	100 kg	60,00	—			60,00	—			„
120	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert										
121	48% K_2SO_4	100 kg	8,00	—							V.-S. Stassfurt.
122	— — kryst., 40% K_2SO_4	100 „	6,40	—							„
123	Karnallit										—
124	Kobalt, 98 bis 99%, Stäbe	kg	40,00	—			40,00	—			de Haën, Hannov.
125	Korund	„	1,75	2,00			1,75	2,00			D
126	Kryolith, künstlicher	100 kg	70,00	—			70,00	—			de Haën, Hannov.
127	Kupfer	100 „	140,00	140,50	138,00	138,50	138,00	138,50	140,00	140,50	Metallges. Frkf.-M.
128	—	100 „	155,00	158,00	153,00	156,00	154,00	158,00	155,00	158,00	Eisleben.
129	— gew	Tonne	1408,50	1447,00	1398,00	1422,50	1402,30	1417,50	1421,30	1443,00	London.
130	— bess. ausgewähltes	„	1570,00	1580,50	1534,00	1539,00	1534,00	1544,00	1554,00	1560,00	„
131	— starke Bleche	„	1760,00	—	1718,00	—	1718,00	—	1718,00	1738,00	„
132	— -legierungen:										
133	Cupromangan, 30% *Mn*, techn. *Fe*-frei	kg	3,75	4,00	3,75	4,00	3,75	4,00	3,75	4,00	A. Therm.-G. Ess.
134	— -nickel, 40% *Ni*	„	3,75	4,00			3,75	4,00			D
135	— sulfat, Ia.	100 kg	49,50	—	49,00	—	48,00	—	47,00	48,00	Köln.
136	— —	100 „	48,60	51,00	48,60	51,00	48,00	—	46,50	47,00	London.
137	— —	100 „	49,00	50,00			49,00	50,00			Manchester.
138	Lanthan-Metall, elektrolyt.	g	38,00	—			38,00	—			de Haën, Hannov.
139	— — pulv.	„	18,00	—			18,00	—			„
140	Lithium-Metall	g	10,00	—			10,00	—			„
141	Magnesium-Metall, Band	kg	42,00	—			42,00	—			„
142	— -chlorid, techn. (je nach Grösse der										Concordia, chem. F.
143	Bestellung und Art der Verpackung)	100 „	2,60	5,50							Leopoldsh.-Stassf.
144	— -oxyd, Magnesia	100 „	270,00	—			270,00	—			—
145	Mangan-Metall, geschm., *C*-frei	kg	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	A. Therm.-G. Ess.
146	— -zink, 20% *Mn*	„	2,50	—	2,50	—	2,50	—	2,50	—	„
147	— -zinn, 45% „	„	4,75	—	4,75	—	4,75	—	4,75	—	„
148	— -superoxyd, siehe Braunstein.										—
149	Mennige, siehe Blei.										—
150	Molybdän-Metall, pulv.	kg	10,00	11,00			10,00	11,00			de Haën, Hannov.
151	— — geschm., elektrolyt.	„	300,00	—			300,00	—			„
152	— -glanz	„	3,25	—			3,25	—			D
153	— -säure, pur.	„	5,00	—			5,00	—			„
154	Natrium-Metall	„	4,00	4,50			4,00	4,50			de Haën, Hannov.
155	— -bicarbonat	Tonne	148,20	—	148,20	—	148,20	—	148,20	—	London.
156	— —	„	133,00	135,50			133,00	135,50	130,50	135,50	Manchester.
157	— -bichromat, pur. cryst.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
158	— -borax, siehe Borax.										—
159	— -carbonat, 58%	Tonne	123,00	—	123,00	—	123,00	—	123,00	—	London.
160	— -chlorat, reinstes, geschm.	100 kg	200,00	—			200,00	—			de Haën, Hannov.
161	— -chlorid, Steinsalz, Kochsalz	Tonne	80,00	—			80,00	—			„
162	— -chromat, techn	100 kg	55,00	60,00			55,00	60,00			„
163	— -hydroxyd, 76 bis 77%	Tonne			222,40	230,00	222,40	230,00	222,40	227,50	Manchester.
164	— — 70%	„	208,00	212,00			208,00	212,00			„
165	— — 60%	„	186,60	191.70	186,60	191,70	186,60	191,70	189,00	191,30	„
166	— — 70%	„	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	London.
167	— -manganat, roh	100 kg	40,00	42,00			40,00	42,00			D
168	— -nitrat, Chilisalpeter	100 „	16,15	16,30	16,20	16,90	15,82	16,15	15,75	16,20	Antwerpen.
169	— — raff.	100 „	16,70	16,85	16,50	17,30	16,20	16,60	16,15	16,50	Hamburg.
170	— — „	100 „	17,90	—	17,90	—	17,90	—	17,90	—	London.
171	— — gew.	100 „	18,50	—	18,50	—	18,50	—	18,50	—	„
172	— -perchlorat, pur.	100 kg	550,00	—			550,00	—			de Haën, Hannov.
173	— -persulfat, puriss.	kg	6,00	—			6,00	—			„
174	— — ger.	„	3,50	—			3,50	—			„
175	Nickel-Metall in Barren	„	3,50	4,00	3,50	4,00	3,50	4,00	3.50	4,00	Metallges. Frkf.-M.
176	— — —	Tonne	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	London.
177	— — Blech	kg	7,50	—			7,50	—			de Haën, Hannov.
178	— — Draht	„	7,00	—			7,00	—			„
179	— -oxyd, schwarz, techn.	„	3,50	3,60			3,50	3,60			D
180	— -sulfat, kryst.	100 „	90,00	95,00			90,00	95,00			„
181	— Ammoniumsulfat, kryst.	100 „	84,00	90,00			84,00	90,00			de Haën, Hannov.
182	Osmium-Metall	g	4,50	—			4,50	—			„
183	Palladium	„	4,00	—			4,00	—			„
184	Phosphor, gelb (Stangen)	100 kg	340,00	400,00			340,00	400,00			D
185	— rot (amorph)	100 „	450,00	500,00			450,00	500,00			„
186	Platin (Draht)	g	2,60	—							Heraeus, Hanau.
187	Quecksilber-Metall in Flaschen	34,5 kg	186,60	—	186,60	—	186,60	—	186,60	—	London.
188	— -chlorid, techn., pulv.	kg	5,00	5,10			5,00	5,10			de Haën, Hannov.
189	— -chlorür, techn., pulv.	„	5,90	6,00			5,90	6,00			„
190	— -sulfid, Zinnober	„	6,00	—			6,60	—			D
191	Rhodium-Metall	g	10,00	12,00			10,00	12,00			de Haën, Hannov.
192	Rubidium-Metall, pur.	„	20,00	—			20,00	—			„
193	Ruthenium-Metall, Pulver	„	10,00	—			10,00	—			„
194	Rutil	100 kg	200,00	—			210,00	—			D
195	Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.										—
196	Salpeter, siehe Kaliumnitrat.										—
197	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter		8,00	—			8,00	—			de Haën, Hannov.
198	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			D
199	Säuren: Essigs. Eisessig, 99 bis 100%	100 „	70,00	74,00			70,00	74,00			„
200	— 80%, rein	100 „	53,00	58,00			53,00	58,00			„
201	— 50 „ „	100 „	34,00	39,00			34,00	39,00			„
202	— 50 „ technisch	100 „	29,00	32,00			29,00	32,00			„
203	Fluorwasserstoffs., techn. rein, 55%	100 „	44,00	45,00			44,00	45,00			„
204	— arsenfrei, 40%	100 „	50,00	—			50,00	—			„



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. März Preise		16. bis 31. März Preise		1. bis 15. April Preise		16. bis 30. April Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
205	Phosphorsäure, glasige	kg	3.10	—			3.10	—			D
206	— chemisch rein. flüssig, 60° Be.	100 kg	172.00	180.00			172.00	180.00			„
207	roh, 40%	100 „	45.00	50.00			45.00	50,00			„
208	Pikrinsäure, kryst.	100 „	280.00	300.00			280,00	300,00			„
209	Pyrogallussäure, Ph. G. IV.	kg	17.00	17,50			17.00	17.50			„
210	Salicylsäure, synth.	„	32.00	—			32.00	—			„
211	Salpetersäure, techn. rein, 40° Be.	100 kg	32.00	34.00			32.00	34,00			de Haën, Hannov.
212	— chlorfrei, gereinigt, 40°	100 „	36.00	38.00			36,00	38,00			„
213	Salzsäure, roh	100 „	8.00	12.00			8,00	12.00			„
214	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	9.50	14.00			9,50	14,00			„
215	— — — 23° Be.	100 „	23.00	—			22,00	—			„
216	Schwefelsäure, roh, 66°	100 „	9,50	—			9,50	—			„
217	— gereinigt, 66° Be., Ph. G. IV.	100 „	21.00	27.00			24,00	27,00			„
218	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	10,50	14,00			10,50	14,00			„
219	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „	5,00	—			5,00	-			„
220	— — — — 21° Be.	100 „	5.50	—			5,50	—			„
221	— reinste, anhydr.	100 „	250,00	—			250,00	—			D
222	Selen in Stangen	kg	120.00	—							„
223	Silicium, kryst.	„	200,00	250.00			200,00	250,00			de Haën, Hannov.
224	— amorph	„	100.00	120.00			100,00	120,00			„
225	Silber-Metall, Blech	„	180,00	—			180,00	—			D
226	— Unze in Pence engl.		28 1/16	28 3/16	27 5/16	28 11/16	26 15/16	27 3/16	27 3/16	27 15/16	London.
227	Soda, siehe Natriumcarbonat.										—
228	Steinsalz, siehe Natriumchlorid.										—
229	Strontium-Metall, elektrolyt.	g	26,00	—			26.00	—			D
230	Tellur in Stangen	kg	450,00	—			450.00	—			„
231	Thallium-Metall	„	110,00	—			110,00	—			de Haën, Hannov.
232	Thorium-Metall	g	33.00	—			33,00	—			„
233	Titan-Metall, reinstes	kg	200,00	—			200,00	—			„
234	— — rein.	„	120,00	—			120,00	—			„
235	Uran-Metall	„	860.00	—			800,00	—			„
236	Vanadium-Metall	g	5.00	—			5,00	—			„
237	Wasserglas-Kalilösung, 28° Be.	100 kg	21.00	26,00			24,00	26,00			D
238	— -Natronlösung, 55 bis 50° Be.	100 „	14.00	17,00			14,00	17,00			„
239	Wasserstoff, komp. Bombe	1000 Liter	10,00	—			10,00	—			de Haën, Hannov.
240	Wismut-Metall, käufl.	kg	17,50	19,50			15,50	16,00			„
241	— — arsenfrei	„	18,50	20,00			17,00	17,50			„
242	Wolfram-Metall, rein, Pulver, 95-95%	„	4.00	—			4,00	—			„
243	— -säure, rein	100 „	1000,00	—			1000,00	—			D
244	Yttrium-Metall	g	14.00	—			14.00	—			de Haën, Hannov.
245	Zink	100 kg	33,50	34,00	32.50	33,00	32,50	33,00	33,50	34,00	Metallges. Frkf.-M.
246	— gew.	Tonne	335,00	355,00	328,50	338,00	327,20	340,00	340,00	350,00	London.
247	— bessere Marken	„	347,50	365,50	341,00	350,00	340,00	350,00	350,00	360,00	„
248	— gewalztes schlesisches	„	420,00	430,00	420,00	—	420,00	—	420,00	—	„
249	Zinn, Straits	Tonne	2382,50	2474,50	2316,00	2380,00	2326,00	2372,00	2377,00	2410,00	„
250	— englisches	„	2484,00	2566,00	2393,00	2474,00	2413,00	2433,00	2414,00	2474,00	„
251	— Ia. raff. in Blöcken } (Marke)	100 kg	233,00	242,00	226,00	233,00	228,00	231,00	231,00	235,00	Roberton & Bense,
252	— Ia. „ „ Stangen }	100 „	239,00	244,00	228,00	235,00	230,00	233,00	233,00	237,00	Zinnwerke Tostedt
253	Zinnober, siehe Quecksilbersulfid.										—
254	Zirkonium-Metall, techn.	kg	400,00	—			400,00	—			de Haën, Hannov.

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Die Herren Mitglieder werden auf eine die Namensänderung der Gesellschaft betreffende Anregung der Herren Geheimrat Ostwald und Professor Abegg (S. 670 und 671 in Heft 48) hingewiesen.

Adressenänderungen.

Nr. 719. Grossmann, jetzt: Diplomingenieur für Chemie.

„ 490. Frank, Dr. Rudolf, jetzt: Berlin-Grunewald, Hubertusallee 48.

Berichtigung.

Heft 48, S. 680, Spalte 2, Zeile 14 v. u. lies Zehrlaut statt Zehrlant.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 50. 13. Juni 1901. VII. Jahrgang.

FRANÇOIS MARIE RAOULT,

geboren 10. Mai 1830, gestorben 1. April 1901.



Dem kürzlich geschiedenen grossen französischen Forscher ziemt es sich, ein Blatt der Erinnerung zu widmen, denn auch ohne die äusserlichen Zeichen der Zugehörigkeit zu unserer Gesellschaft haben seine erfolgreichen Forschungen sowohl in unserem bisherigen engeren, wie besonders dem nunmehrigen grösseren Arbeitsgebiet in gemeinsamem Bande gleichen Strebens ihn mit uns vereint.

Einer bescheidenen Familie aus Fournes (Nordfrankreich) entstammend, trat Raoult mit 23 Jahren in den Lehrkörper des Lyceums zu Reims ein und wirkte dort und an einigen anderen Provinzialstädten 10 Jahre als Lehrer. Seine Musse benutzte er zu physikalisch-chemischen Studien, die er im Jahre 1863 in der Dissertation (Thèse de la Sorbonne): „Sur les forces électromotrices des éléments voltaïques" niederlegte. 1867 wurde er an die Universität Grenoble auf den Lehrstuhl für Chemie berufen, dem er von da an 34 Jahre, bis an sein Lebensende, zur Zierde gereichte. Unähnlich den meisten seiner Landsleute, erschien ihm nicht eine Stellung in Paris als das Ziel seines Strebens, sondern, trotzdem ihm die Möglichkeit geboten wurde, zog er es vor, in Grenoble zu bleiben und seine Kräfte ungeteilt der Verbesserung seines Laboratoriums, wie vor allem rastloser wissenschaftlicher Arbeit zu widmen. Die Resultate seiner über 40jährigen Forscherthätigkeit können hier nur in ganz kurzen Zügen berührt werden.

Im Anschluss an seine oben erwähnte Dissertation beschäftigen ihn zunächst eine Reihe elektrochemischer Probleme, insbesondere die Erforschung des Zusammenhanges der Wärmetönung einer Reaktion und ihrer auf elektromotorischem Wege gewinnbaren Wärme, also das Fundamentalproblem, welches wir heute als die Beziehung zwischen Gesamtenergie und freier Energie einer Reaktion kennen. Schon 1863 hebt er als das Resultat seiner Messungen hervor, dass nur beim Daniell-Element beide Grössen übereinstimmen, und dass die Differenz, die er bei anderen Kombinationen konstatiert hat, von hoher physikalischer Wichtigkeit sei. Für die Vielseitigkeit seiner Begabung ist es bezeichnend, dass er für die Messung seiner Ketten 1859 eine „méthode d'opposition", eine Kompensationsmethode erfand, die zwar der älteren Poggendorfschen im Prinzip gleicht, doch offenbar unabhängig von dieser entstanden ist. Von elektrochemisch interessanten Beobachtungen wäre ferner zu erwähnen die Feststellung (1869) der Thatsache, dass die elektromotorische Kraft der „Halbelemente", wie er passend die Metallelektrode mit ihrer Elektrolytlösung bezeichnet, mit der Verdünnung der Metallsalzlösung wächst, trotzdem die Verdünnung Wärme absorbiert und so eine Abweichung von chemischer und elektrischer Wärmeproduktion notwendig wird. Schliesslich seien die interessanten, heute meist leicht erklärbaren, Beobachtungen (1872 und 1873) angeführt, dass in $CdSO_4$-Lösung zwei getrennte Stücke von *Cu* und *Cd* nicht reagieren, während ihr Kontakt eine *Cd*-Abscheidung auf dem *Cu* bewirkt. Analoges ereignet sich mit *Au* | *Cd*; *Au* | *Zn*; *Cu* | *Zn*; *Au* | *Sn*; *Cu* | *Sn* in allen Salzlösungen jedes unedleren der beiden Metalle, nur nicht in den Nitraten; die analogen Vorgänge bleiben dagegen aus, wenn *Au* mit *Fe*, *Ni*, *Sb*, *Pb*, *Cu* oder *Ag* kombiniert wird, was teilweise wohl mit Recht auf die Fähigkeit, resp. Unfähigkeit, Legierungen zu bilden, geschoben wird. Jedenfalls bergen diese elektrochemischen Arbeiten Raoults noch heute eine Fülle interessanter Anregungen, und man bewundert bei ihrer Lektüre die geniale Art der Fragestellungen, selbst wenn ihre Lösung nicht völlig gelungen ist.

Eine Reihe rein chemischer Aufsätze zeigt, dass Raoult auch hier Herr seines Faches ist, seinen Weltruf verdankt er jedoch den bahnbrechenden Untersuchungen über die Gesetze der Gefrierpunkts- und Dampfdruck-Erniedrigungen der Lösungsmittel durch gelöste Stoffe und die darauf basierenden Molekulargewichtsbestimmungen gelöster Stoffe. Die hier gefundenen

Gesetze, welche durch van't Hoffs Theorie der Lösungen erst zu ihrer vollen Anerkennung gelangten, sind heute so zum Allgemeingut der Chemiker und Physiker geworden, dass es überflüssig ist, viele Worte darüber zu verlieren.

Mit Bewunderung für die Thatkraft Raoults erfüllt es uns, wenn wir den fast siebzigjährigen Greis noch im Jahre 1898 seine Gefrierpunktsmethode durch die sinnreichsten Verfeinerungen zu höchster Präzision vervollkommnen sehen

An äusseren Ehrungen hat es dem grossen Forscher nicht gefehlt, mehrere grosse Preise der französischen Akademie, die Davy-Medaille und die Mitgliedschaft der Akademieen von Paris, Rotterdam, London, Manchester, Petersburg belohnten ihn für seine Erfolge; als besondere Auszeichnung wurde er als grosse Ausnahme noch nach der Erfüllung seines 70. Jahres in seinen akademischen Aemtern neu bestätigt.

Seine Witwe und Enkel trauern an seinem Grabe, ein grausames Geschick hat ihn vorzeitig seiner Kinder beraubt. Ein plötzlicher schmerzloser Tod, wie er selbst ihn sich gewünscht, hat ihn der Verehrung seiner Kollegen und Schüler ungeahnt entrissen. R. A.

ÜBER DAS ELEKTROCHEMISCHE VERHALTEN DES NICKELAMMONSULFATES.

Von *W. Pfanhauser.*

1. Theoretischer Teil.



etallisches Nickel scheidet sich elektrolytisch aus seinen Lösungen in sehr verschiedener Form ab; die Beschaffenheit des Elektrolytnickels hängt ausser von den Dimensionen des Stromes wesentlich von der chemischen Zusammensetzung des Nickelbades ab. Man verwendet erfahrungsgemäss keine einfachen Nickelsalze, sondern letztere stets in Verbindung mit den verschiedensten Substanzen, deren Wirkung in den weitaus meisten Fällen unaufgeklärt sein dürfte.

Die Wirkung eines Zusatzes von Ammonsulfat zu einer Lösung von Nickelsulfat aufzuklären, war der Hauptzweck meiner Aufgabe, und wollte ich im Anschlusse hieran ermitteln, welches der Grund der dabei auftretenden hohen elektromotorischen Gegenkraft sei. Hiervon später.

Aus einer wässerigen Lösung, welche Ammonsulfat neben Nickelsulfat enthält, krystallisiert bekanntlich leicht das Doppelsalz

$$NiSO_4,\ (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$

aus; es liegt sehr nahe, diesem Doppelsalz Stromleitung zuzuschreiben.

Seine elektrochemische Funktion kann eine verschiedene sein. Entweder das Doppelsalz zerfällt in der wässerigen Lösung in seine Komponentsalze: $NiSO_4 + 7H_2O$ und $(\overset{+}{N}H_4)_2\overset{..}{S}O_4$, welche dann als Salzgemisch in Lösung nach Maassgabe ihres spezifischen Leitvermögens unter Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der Dissociation beide die Stromleitung übernehmen. Es würde dies dann bedeuten, dass Nickel teils primär, teils sekundär abgeschieden wird. Oder das Salz ist als komplexes Salz aufzufassen, dann könnte es dissociiert sein zu Ionen:

$$\overset{+}{NH_4},\ \overset{+}{NH_4},\ \overline{\overline{Ni(SO_4)_2}}.$$

Wir hätten dann ein komplexes Ion $\overline{\overline{Ni(SO_4)_2}}$, in welchem Ni als Bestandteil des Anions auftritt; dann wäre die Nickelabscheidung rein sekundär.

Um nun festzustellen, wie weit die eine oder die andere Erscheinung eintritt, das heisst. wie weit in der Lösung des Nickelammonsulfates einfache Salze vorhanden sind, bezw. das Doppelsalz besteht, darüber sollte zunächst die Bestimmung der Leitfähigkeit des Nickelammonsulfates Aufschluss geben, zum mindesten mussten die Werte für die Leitfähigkeit Anhaltspunkte für den Zustand der Lösung in Bezug auf die Ionisierung liefern, denn die äquivalente Leitfähigkeit des Gemisches von Ammonsulfat und Nickelsulfat muss eine andere sein als die der Doppelverbindung. Der letzte Grund für das verschiedenartige Verhalten solcher Doppelsalze den einfachen Salzen gegenüber ist aber zu suchen in der Beweglichkeit der vorhandenen Ionen, also in unserem Falle der Ionen

$$\overset{+}{NH_4},\ \overset{++}{Ni},\ \overset{--}{SO_4}\ \text{und}\ \overline{\overline{Ni(SO_4)_2}}.$$

Die Beweglichkeit des komplexen Anions $\bar{N}i(SO_4)_2$ muss offenbar eine andere sein als die des einfachen Anions ($\bar{S}O_4$).

Kohlrausch hat kürzlich gezeigt, wie man aus den Ueberführungszahlen der einzelnen Ionen einer Salzlösung, allgemein eines Elektrolyten, sowie aus den Werten des Aequivalent-Leitvermögens die Ionenbeweglichkeit errechnen kann.

Ich untersuchte die verschiedensten Konzentrationen von $(NH_4)_2SO_4$, von $Ni(SO_4) + 7H_2O$ und von $(NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4 + 6H_2O$ auf ihre elektrolytische Leitfähigkeit und fand, dass sich das Aequivalent-Endleitvermögen Λ_∞ des Nickelammonsulfates additiv aus den Beweglichkeiten der einzelnen Ionen zusammensetzt.

Es ist nun aber vorauszusehen, dass neben den Ionen SO_4, Ni und NH_4 auch Ionenkomplexe auftreten werden, wie dies die stufenweise Dissociation des Doppelsalzes mit sich bringt. Es ist klar, dass sich gerade dann, wenn sich das Salz als komplexes Salz erweist, Ionen $Ni(SO_4)_2$ und $NH_4\bar{N}i(SO_4)_2$ in der Lösung vorfinden. Ebenso müssten sich in verdünnterer Lösung, wenn man einen Zerfall des Doppelsalzes in seine Komponentensalze vorausschickt, komplexe Anionen NH_4SO_4 bilden können. Die Formel für die Aequivalent-Leitfähigkeit Λ würde sich demnach nur sehr kompliziert mathematisch ausdrücken lassen.

Ich fand nun, dass, je konzentrierter die Lösung des Nickelammonsulfates war, um so mehr auch der aus den Beweglichkeiten der einfachen Ionen berechnete Wert für die Aequivalent-Leitfähigkeit von dem gefundenen abwich, und zwar war der gefundene Wert stets kleiner als der berechnete. Im allgemeinen nahmen diese Differenzen mit fallender Konzentration ab, bis sie bei grösster messbarer Verdünnung fast zu Null wurden.

Für diesen Fall kann man dann schreiben

$$\Lambda = [l_{NH_4} + l_{Ni} + 2\, l_{SO_4}].$$

Dieses Verhalten giebt Veranlassung zur Annahme, dass in konzentrierter Lösung Ionen von geringerer Beweglichkeit vorhanden sind, und es liegt nahe, diese den komplexen Anionen, resp. der stufenweisen Dissociation mit steigender Verdünnung zuzuschreiben.

Ich fand, dass bei 18^0 C. jedenfalls bis zu Lösungen vom Gehalt 0,33 Grammäquivalent im Liter das Doppelsalz nach Art eines komplexen Salzes dissociiert ist, da nur Ammon-Ionen zuwanderten (siehe experimenteller Teil), während genau die theoretische Menge Ni in der Lösung um die Kathode fehlte.

Weiter fand ich für das Doppelsalz die Beweglichkeit des Kations gleich einem Wert, der für die untersuchte Konzentration recht gut auf den bekannten Wert für ($\overset{+}{N}H_4$) stimmte.

Will man die Beziehung zwischen Badspannung E einerseits und Stromdichte ND_{100}, bezw. spezifischer Leitfähigkeit k anderseits:

$$E = \frac{1}{k} \cdot ND_{100} \cdot l,$$

wobei l die Elektrodenentfernung in Decimeter bedeutet, auf die Lösung des Nickelammonsulfates anwenden, so lehrt die Praxis, dass eine viel höhere elektromotorische Kraft notwendig ist, als nach dieser Gleichung verständlich wäre.

Thatsache ist, dass man zur Erzielung einer gewissen Stromdichte bei der Abscheidung von Nickelammonsulfat-Lösungen zwischen Nickelelektroden unter normalen Verhältnissen eine Badspannung von mindestens 2 Volt anwenden muss. Man kann zwar mit einer elektromotorischen Kraft von rund 1 Volt für kürzere Zeit eine Abscheidung erreichen, doch fällt die Stromstärke in diesem Fall sehr schnell bis auf Null herab, während die Badspannung bis auf 2 Volt ansteigt. Wir hätten also zwei Polarisationen, die eine von ungefähr 1 Volt und die andere von rund 2 Volt.

Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Nickelsulfat zwischen Nickelelektroden erscheint an der Kathode nicht bloss Nickel, sondern nebenbei auch Wasserstoff, wobei gleichzeitig, wie dies Hittorf für Eisen[1]) gezeigt hat, Nickeloxydul auftritt, und zwar ist die Ausbeute an Nickel um so geringer, je höher die Kathodenstromdichte wird. An der Anode wird sehr bald neben der leicht zu verstehenden Reaktion, dass sich die negativ geladenen SO_4-Ionen an das molekulare Nickel addieren und mit den entsprechend positiv geladenen Nickel-Ionen den Elektrolyten wieder mit der Salzmenge nachsättigen, welche durch Elektrolyse

1) Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Ueber die Wanderung der Ionen von W. Hittorf. 1. Hälfte, S. 31.

verschwinden würde, noch eine andere Reaktion platzgreifen, nämlich die Wasserzersetzung durch entladene SO_4-Ionen unter Bildung freier Schwefelsäure und Entwicklung von Sauerstoff.

Verwendet man als Elektrolyt Nickelammonsulfat, so zeigen sich an der Anode die eben besprochenen Erscheinungen, ausserdem entsteht noch unter geeigneten Bedingungen, die bisher noch nicht ermittelt waren, an der Anode ein schwarzer Ueberzug von Niccolihydroxyd; gleichzeitig entweicht auch Sauerstoff. An der Kathode tritt ausser der Wasserstoffentwicklung noch die Bildung von Ammoniak hinzu. Die Ausbeute an Nickel sinkt auch hier mit steigender Kathodenstromdichte.

Man kann sich diese beiden Vorgänge etwa folgendermaassen vorstellen:

der Polarisationserscheinung überhaupt zu finden, war es geboten, die einzelnen Potentialsprünge von Anode sowie Kathode gegen den Elektrolyten zu untersuchen.

Ich bemerkte bei Vorversuchen, dass die Grösse der gegenelektromotorischen Kraft einem Werte von 2 Volt zueilte, wie ich schon andeutete, wenn ich sowohl Anode wie Kathode aus Nickel nahm. Durchweg höher war diese gegenelektromotorische Kraft natürlicherweise, wenn ich Zink oder Blei als Kathode verwandte, niedriger bei Kupfer.

Steigerte ich bei diesen Vorversuchen langsam die Badspannung, so vergrösserte ich damit die Stromdichte schrittweise, bis ich bei bestimmter Stromdichte eine Polarisation von 1,06 Volt erreichte, bei welcher die Stromstärke

Elektrolyse von $NiSO_4 + 7 H_2O$.

$$- \qquad \overset{++}{Ni} \mid \overset{--}{SO_4} \qquad +$$

$$\mathbf{Ni} \qquad\qquad SO_4 + Ni = \mathbf{NiSO_4}$$

$$Ni + 2 H_2O = Ni(OH)_2 + \mathbf{H_2} \qquad\qquad SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + \mathbf{O}.$$

Elektrolyse von $(NH_4)_2 Ni(SO_4)_2 6 H_2O$.

$$- \qquad \overset{+}{(NH_4)_2} \mid \overset{-}{Ni}(\overset{-}{SO_4})_2 \qquad +$$

$$2 NH_4 + (NH_4)_2 Ni(SO_4)_2 = \mathbf{Ni} + 2 (NH_4)_2 SO_4 \qquad\qquad Ni(SO_4)_2 + Ni = \mathbf{2\, NiSO_4},$$

$$(NH_4)_2 + 2 H_2O = 2 NH_4OH + \mathbf{H_2} \qquad\qquad Ni(SO_4)_2 + H_2O = H_2SO_4 + NiSO_4 + \mathbf{O}.$$

Es bleibt eine Erklärung für die grosse Polarisation von 2 Volt zu geben; man könnte sich leicht vorstellen, dass an der Anode eine Addition von $Ni(SO_4)_2$-Ionen an Nickelsulfat stattfindet;

$$Ni(SO_4)_2 + NiSO_4 = Ni_2(SO_4)_3,$$

indem Niccolisulfat gebildet wird, was die hohe gegenelektromotorische Kraft verursacht, da Ni aus dem zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand übergeht; aber auch eine Addition von $\bar{S}\bar{O}_4$ an $2 NiSO_4$ wäre möglich und könnte der Grund der Oxydationskette sein. Inwieweit die eine und die andere Bildungsweise anzunehmen ist, wird weiter unten noch näher behandelt.

Dieses Niccolisulfat kann nun hydrolytische Spaltung erleiden unter Bildung von Niccolihydroxyd und freier Schwefelsäure; die Niccolihydroxyd-Elektrode giebt dann mit der Nickelkathode und der Lösung eine Oxydationskette, deren elektromotorische Kraft entgegengesetzt zum Zersetzungsstrom ist.

Um das Vorhandensein einer solchen Oxydationskette nachzuweisen, oder aber einen Grund

rapid auf Null sank und von welchem Punkt an ein erneuertes Ansteigen der Stromdichte erfolgte.

Ich erhielt das Kurvenbild Fig. 228.

Es ist interessant, dass dieser erste Polarisationspunkt von 1,06 Volt mit einem Werte annähernd übereinstimmte, den ich experimentell durch getrennte Bestimmung der einzelnen Potentialsprünge der beiden Elektroden gegen den Elektrolyten erhielt.

Ich verwandte nun zu meinen Versuchen zunächst eine Nickelelektrode, welche mit Niccolihydroxyd überzogen war, und fand die Kette

$$Ni \mid (NH_4)_2 Ni(SO_4)_2 \mid Ni(OH)_3$$

zu 1,075 Volt. Es ist aber offenbar, da die $Ni(OH)_3$ Elektrode aus Platin bestand, die mit $Ni(OH)_3$ überzogen war, dass der durch Okklusion im Platin festgehaltene Sauerstoff die Ursache dieser Polarisation war. Wäre es möglich, Niccolisulfat herzustellen, so müsste der höhere Wert der Polarisation von 2,24 Volt absolut

genau in einer damit gebildeten Oxydationskette nachzuweisen sein.

Der erste Punkt von 1,06 Volt, d. h. die Sauerstoffpolarisation, ist wohl durch die Wasserzersetzung erklärlich, der Wert, der für die oben angeführte Kette mit 1,075 Volt gefunden wurde, dem ersten Zersetzungspunkt des Wassers zuzuschreiben.

Das Niccolisulfat ist ein äusserst unbeständiges Salz. In neutraler oder gar ammoniakalischer Lösung zerfällt es sofort unter Bildung

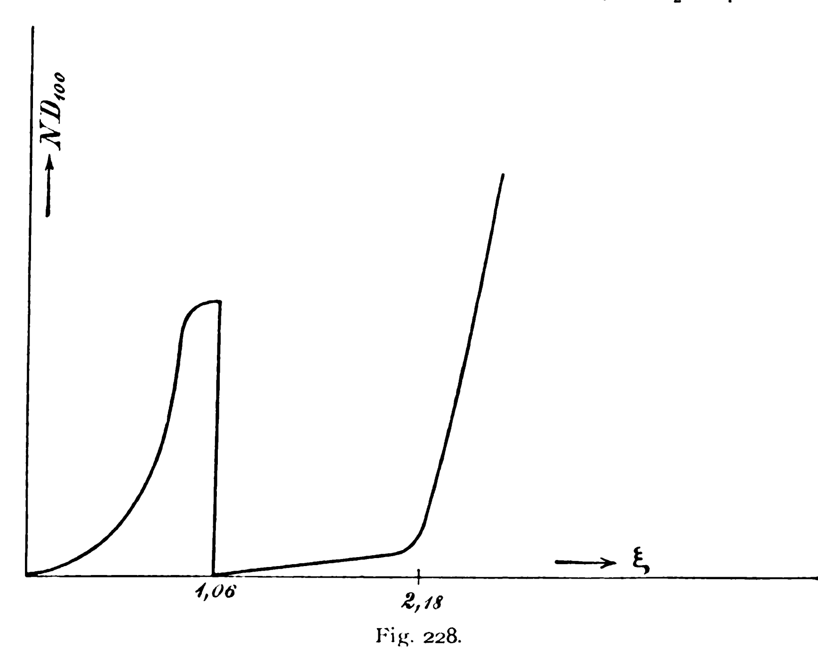


Fig. 228.

von Oxydhydrat und freier Schwefelsäure, d. h. es tritt hydrolytische Spaltung ein.

In stark saurer Lösung jedoch ist diese Spaltung nicht möglich, und das Salz zerfällt daher in anderer Richtung wohl folgendermaassen:

$$\begin{matrix} Ni=SO_4 \\ \rangle SO_4H_2O = \\ Ni=SO_4 \end{matrix} \quad \begin{matrix} Ni=SO_4 \\ \\ Ni=SO_4 \end{matrix} + H_2SO_4 + O.$$

In porösen Nickelelektroden aus Gussnickel, besonders wenn das betreffende Bad alkalisch geworden war, bemerkt man stets beim Zerbrechen derselben, dass die Innenräume mit Niccolihydroxyd ausgefüllt sind. Die Lösung des Nickels durch Addition an die komplexen Anionen $Ni(SO_4)_2$ unter Bildung zweier Moleküle $NiSO_4$ lässt es begreiflich erscheinen, dass durch die anwachsende Konzentration in diesen Hohlräumen die Oxydsalzbildung begünstigt wird.

In neutraler Lösung, wie sie gewöhnlich verwendet wird, oder gar in alkalischer, ist nun gerade in diesen Hohlräumen der Zerfall des Niccolisulfates in $Ni(OH)_3$ und H_2SO_4 begünstigt, während es möglich ist, dass gleichzeitig an der Aussenseite der Anode, da die gebildete Schwefelsäure hinausdiffundiert, neben der platzgreifenden hydrolytischen Spaltung der grössere Teil des Salzes nach der oben angegebenen Richtung zerfällt, indem $NiSO_4$, H_2SO_4 und O gebildet wird.

Ich beobachtete nun, dass gerade an den der Flüssigkeitsoberfläche näher gelegenen Partieen die Bildung von $Ni(OH)_3$ stattfindet, während die tieferen Stellen der Anoden metallblank bleiben, so dass man zur Annahme neigen kann, dass dort infolge des Zuwachses der nach dem Boden sinkenden Schwefelsäure der Zerfall in einfaches Niccolisulfat vorherrscht. Auch der grössere Verbrauch an Anodennickel an den unteren Partieen der Anoden (von der Stromlinienstreuung im Elektrolyten gänzlich abgesehen) spricht für die zweierlei Arten des Zerfalls des Oxydsalzes.

II. Experimenteller Teil.

A. Die Ermittlung der Leitvermögen.

Diese geschah nach der Methode von Kohlrausch mit Hilfe der Wheatstoneschen Brückenkombination.

Das Wasser für die Herstellung der Lösungen wurde durch Schmelzen von natürlichem Eis hergestellt, das dann in grossen Glasflaschen aufbewahrt wurde, die vorher mit Wasserdampf ausgeblasen waren.

Das spezifische Leitvermögen dieses Wassers war im Mittel

$$\varkappa_{18} = 1{,}1 \cdot 10^{-6},$$

oder $$10^4 \cdot \varkappa_{18} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}.$$

In den grössten Verdünnungen wurde dieses Leitvermögen von dem der Lösung in Abzug gebracht, in den höheren Konzentrationen war es überhaupt nicht von Belang.

Leitvermögen des Nickelsulfates $NiSO_4 + 7 H_2O$.

Die Ausgangslösungen:

$$1000\,\eta = 3,\ 2,\ 1 \text{ und } 0{,}5$$

wurden durch Wägung hergestellt, die Werte $1000\,\eta = 0{,}3$, $0{,}03$ wurden durch Interpolation erhalten.

$1000\,\eta$	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$ eigene Messung	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$ Kohlrausch & Holborn	Λ
3	453	452	15,1
2	385	385	19,25
1	260	254	26,0
0,5	157,5	153	31,5
0,3	107,5	—	35,5
0,2	78,1	—	39,1
0,1	45,1	—	45,1
0,05	25,9	—	51,7
0,03	17,65	—	58,9
0,02	12,6	—	63,0
0,01	7,08	—	70,8
0,005	4,025	—	80,5
0,002	1,82	—	91,0
0,001	0,972	—	97,2
0,0005	0,519	—	103,9
0,0002	0,218	—	109,0
0,0001	0,1104	—	110,4
0,000	0,000	—	116,0

Die hieraus ermittelbaren Ionenbeweglichkeiten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

$1000\,\eta$	Λ	l_K	l_A
0,1	45,1	15,1	30
0,05	51,7	17,7	34
0,03	58,9	20,9	38
0,02	63,0	22,0	41
0,01	70,8	24,8	46
0,005	80,5	29,5	51
0,002	91,0	34,0	57
0,001	97,2	37,2	60
0,0005	103,9	40,9	63
0,0002	109,0	44,0	65
0,0001	110,4	44,4	66
0,000	116,0	46,0	70

Leitvermögen von Ammonsulfat $(NH_4)_2SO_4$.

Bei dieser Messungsreihe gelangte ich zu folgenden Werten (siehe nachstehende Tabelle).

Im Verhältnis der aus den in Kohlrausch & Holborn angeführten Ionenbeweglichkeiten berechenbaren Leitfähigkeiten ermittelte ich aus

$1000\,\eta$	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$ eigene Messung	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$ Kohlrausch & Holborn	Λ
3	1630	1630	54,3
2	1214	1201	60,7
1	674	681	67,4
0,5	388	378	77,6
0,3	247	—	82,3
0,2	172	—	86,0
0,1	94,5	—	94,5
0,05	50,1	—	100,2
0,03	31,8	—	106,0
0,02	21,8	—	109,0
0,01	11,66	—	116,6
0,005	6,06	—	121,2
0,002	2,50	—	125,0
0,001	1,28	—	128,0
0,0005	0,652	—	130,4
0,0002	0,263	—	131,5
0,0001	0,1332	—	133,2
0,000	0,000	—	133,9

meinen Leitfähigkeitsmessungen die Ionenbeweglichkeiten zu:

$1000\,\eta$	Λ eigene Werte	Λ Kohlrausch & Holborn	l_K eigene Werte	l_K Kohlrausch & Holborn	l_A eigene Werte	l_A Kohlrausch & Holborn
0,1	94,5	96,7	53,5	54,8	41,0	41,9
0,05	100,2	102,9	55,3	56,8	44,9	46,1
0,03	106,0	107,8	57,1	58,1	48,9	49,7
0,02	109,0	111,3	57,9	59,0	51,1	52,3
0,01	116,6	116,3	60,4	60,2	56,2	56,1
0,005	121,2	120,4	61,6	61,2	59,6	59,2
0,002	125,0	124,5	62,5	62,2	62,5	62,3
0,001	128,0	126,7	63,3	62,7	64,7	64,0
0,0005	130,4	128,4	63,9	63,0	66,5	65,4
0,0002	131,5	130,0	64,1	63,4	67,4	66,6
0,0001	133,2	130,8	64,8	63,6	69,4	67,2
0,000	133,9	133,9	64,2	64,2	69,7	69,7

Leitvermögen des Nickelammonsulfates $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 + 6 H_2O$.

Als Ausgangslösungen benutzte ich folgende:

$$1000\,\eta = 0{,}5,\ 0{,}2,\ 0{,}1 \text{ und } 0{,}05.$$

$1000\,\eta$	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ
0,5	462	92,4
0,3	321	107
0,2	223	111,5
0,1	126	126,0
0,05	69,2	138,4
0,03	45,1	150,3
0,02	30,8	154
0,01	17,0	170
0,005	9,15	183
0,002	4,14	207
0,001	2,17	217
0,0005	1,16	232
0,0002	0,476	238
0,0001	0,240	240
0,000	0,000	249,9

Berechnete ich mir die Aequivalent-Leitfähigkeiten des Doppelsalzes für die verschiedenen Konzentrationen aus den nunmehr bekannten Ionenbeweglichkeiten, so kam ich zu Zahlen, die erst bei den grösseren Verdünnungen einigermaassen mit den experimentell ermittelten übereinstimmten.

B. Die Ueberführungen.

Ich verfuhr dabei in derselben Weise, die Hittorf bei den Versuchen mit dem Doppelsalz $KCN + AgCN$ seiner Zeit einschlug[1]. Zur experimentellen Ausführung der Versuche benutzte ich einen Apparat, wie ihn Hittorf angiebt[2] mit der kleinen Abänderung, dass ich ein zusammengerolltes Platinblech als Kathode verwendete, anstatt des Platinkreuzes, um eine möglichst grosse Kathodenfläche zu haben und die Entwicklung von Wasserstoffgas zu vermeiden; den einzelnen Konzentrationen entsprechend, arbeitete ich mit denjenigen Stromdichten, bei welchen diese sekundäre Reaktion thunlichst hintangehalten wird.

Die Dauer der Elektrolyse war daher mit Rücksicht hierauf sehr lange und währte im Durchschnitt 15 Stunden für die kalten, $1^1/_2$ Stunden für die warmen Lösungen.

Zum Messen der durch die Salzlösung geschickten Strommenge kam ein Kupfervoltameter nach den Angaben von Haber[3] für kleine Stromdichten zur Verwendung.

Als Anode benutzte ich eine Nickelelektrode, die in eine Lösung von Ammonsulfat von geringerem spezifischen Gewicht als die Nickelammonsulfatlösung tauchte.

Das Gefäss, welches zur Aufnahme der Anodenlösung diente, war oben offen und unten durch ein Stück Pergamentpapier verschlossen.

Das Gefäss zur Aufnahme der Kathodenflüssigkeit änderte ich in der Weise ab, dass ich die Glasglocke oben zu einem engen Glasrohr ausziehen liess, welches durch einen Gummipfropfen verschlossen wurde; eine kleine Durchbohrung zum Durchstecken des Platindrahtes, welcher die Stromzufuhr zur Kathode vermittelte, war in dem Gummipfropfen angebracht und wurde nach dem Füllen der Glasglocke mit Paraffin gedichtet.

Die Glasglocken, deren ich zwei in verschiedener Grösse verwendete, werden unten ebenfalls durch ein Stück Pergamentpapier abgeschlossen, einerseits um die Vermischung der an Nickel verarmten Kathodenlösung mit der darunter befindlichen Schicht zu verhüten, anderseits um zu verhüten, dass durch etwa eintretende Undichtigkeiten der oberen Verstopfung Flüssigkeit heraustrete; ausserdem wurde der ganze Apparat möglichst erschütterungsfrei aufgestellt.

Sämtliche Analysen, die ich zur Bestimmung von Nickel und Ammonium ausführte, wurden auf gewogene Mengen der Lösung, nicht auf das Volumen bezogen. Ich ermittelte analytisch stets bloss Nickel und Ammonium, die Schwefelsäure habe ich daraus jeweilig stöchiometrisch berechnet.

Ich fand bei diesen Untersuchungen, dass in einer bei 18^0 C. gesättigten Lösung von Nickelammonsulfat das Doppelsalz nach dem Typus eines komplexen Salzes dissociiert ist, und ermittelte die Ueberführungszahlen

$$\text{für } \overset{+}{NH_4} \text{ mit } 0{,}493,$$
$$\text{für } \overline{Ni(SO_4)_2} \text{ mit } 0{,}507.$$

Unter Zuhilfenahme der Aequivalent-Leitfähigkeiten ergeben sich daher die Beweglichkeiten dieser beiden Ionen mit

$$l_A = 54{,}3,$$
$$l_K = 52{,}7.$$

In einer verdünnten Lösung des Doppelsalzes an Aequivalent-Konzentration von ungefähr $1000\,\eta = 0{,}1$ war das Doppelsalz bereits teilweise zerfallen, und berechneten sich die Ueberführungen

$$\text{für das } \overset{+}{NH_4} \text{ mit } 0{,}272,$$
$$\text{für das } \overset{++}{Ni} \text{ mit } 0{,}118 \text{ und}$$
$$\text{für } \overline{\overline{SO_4}} \text{ mit } 0{,}177.$$

Als diese Messungen bei einer Temperatur von 50^0 angestellt wurden, ergab sich, dass in der konzentrierten Lösung von etwa $1000\,\eta = 0{,}7$

1) Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 23: Ueber die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse von W. Hittorf, 2. Hälfte, S. 74ff.

2) Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 23: Ueber die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse von W. Hittorf, 2. Hälfte, Fig. 3.

3) Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage, S. 12ff.

das Doppelsalz fast gänzlich als komplexes Salz auftritt mit den Ueberführungen

$$\overset{+}{NH_4} = 0{,}501,$$
$$Ni(SO_4)_2 = 0{,}499,$$

während in einer verdünnten Lösung von etwa 0,3 g-Aequivalent Salzgehalt im Liter ebenfalls wieder ein teilweiser Zerfall in den Komponentensalzen eingetreten war.

C. Die elektromotorischen Gegenkräfte.

1. Die Potentialsprünge.

Ich bestimmte die einzelnen hier in Betracht kommenden Potentialsprünge derart, dass ich

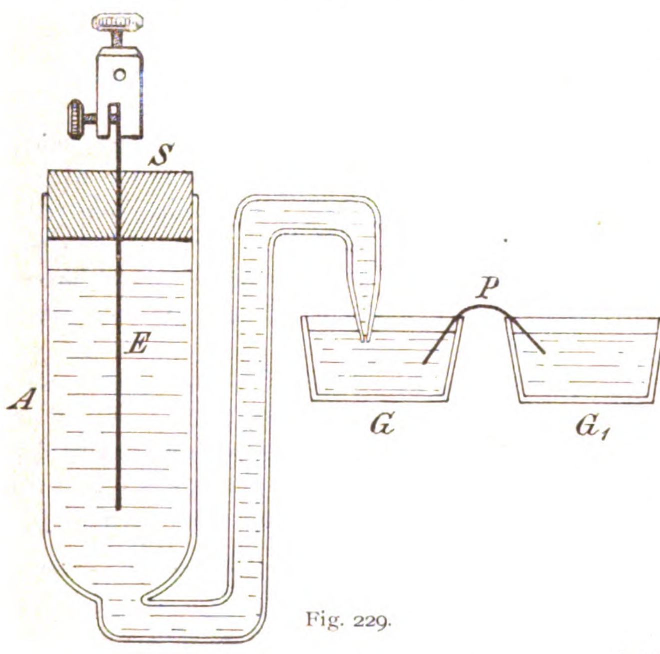


Fig. 229.

von der in der Poggendorfschen Kompensationsschaltung ermittelten Spannung der Zelle stets den einen bekannten Potentialsprung sinngemäss abzog.

Als Normalelektrode verwendete ich die Ostwaldsche Kalomelelektrode.

In der Poggendorfschen Kompensationsschaltung verwendete ich als Arbeitselement eine Akkumulatorenzelle, deren Potentialdifferenz an die Enden eines Nickelindrahtes von 1 m Länge angelegt war. Als Nullinstrument kam ein Lippmannnsches Kapillarelektrometer in der von Ostwald abgeänderten Form mit vertikaler Kapillare zur Verwendung. Die Ablesung, resp. Einstellung erfolgte mit Fadenkreuz und Mikroskop. Als Vergleichsnormalelement benutzte ich ein Weston-Element, mit dem ich vor jeder Versuchsreihe den Brückendraht neu kalibrierte.

Neumann bespricht[1]) bereits die Schwierigkeit, brauchbare Werte für den Potentialsprung $Ni \mid NiSO_4$ zu erhalten. Dieser Umstand sowohl, wie der, dass Le Blanc einen ganz anderen Wert als Neumann fand, wonach dem Nickel ganz verschiedene Stellungen in der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle zufielen, veranlassten mich, besondere Sorgfalt bei der Herstellung der Lösung, sowie der Elektroden anzuwenden.

Die Nickelelektroden wurden aus einer von Fremdmetallen gereinigten Lösung von Nickelammonsulfat durch Elektrolyse hergestellt.

Da ich bei den ersten Bestimmungen des Potentialsprunges von $Ni \mid NiSO_4$ bedeutend höhere Werte fand als frühere Experimentatoren, und da sie speziell für eine negativere Eigenschaft des Nickels sprachen, so schrieb ich zuerst dies dem Umstand zu, dass ich das Nickel aus einer Nickellösung abschied, welche als Anode eine Nickelplatte besass, deren Zusammensetzung folgende war:

98 % *Ni*, 0,62 % *Cu*, 1,01 % *Fe*, 0,37 % *Co*.

und schrieb dem Gehalt an Kupfer die stets erhaltenen hohen negativen Werte zu.

Die Elektroden stellte ich mir so her, dass ich das Nickel auf einem Platinblech aus einer Lösung von

70 g $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$, 1000 g H_2O, 20 g H_3BO_3 bei einer Temperatur von 60° und einer Stromdichte $ND_{100} = 0{,}5$ Amp. niederschlug.

So gelang es, eine Nickelschicht von der Stärke eines dünnen Kartenblattes zu erreichen, welche durch Biegen des Platinbleches sich von der Unterlage loslöste und leicht getrocknet werden konnte.

Um möglichst die Berührung des Elektrolyten mit einem anderen Metall zu verhüten, verwandte ich folgende Form des zur Aufnahme des Elektrolyten bestimmten Gefässes.

Das aus Fig. 229 ersichtliche Glasrohr des Gefässes *A* war in eine Kapillare ausgezogen, die in das Gefäss *G* reichte, welches mit demselben Elektrolyten wie *A* gefüllt war. Die zu

1) Neumann, Zeitschr. f. phys. Chemie **14**, S. 215.



untersuchende Elektrode wurde durch einen Stöpsel S, der in zwei Hälften geschnitten war, gehalten und die noch vorhandenen kleinen Oeffnungen nach dem Einsetzen der Elektrode durch Paraffin zugeschmolzen, um jede Berührung der Flüssigkeit mit der Messingklemmschraube zu verhüten.

G_1 war ein gleiches Gefäss wie G; es tauchte hierein die Kapillare des ähnlich wie A geformten Gefässes der Normalelektrode, die Füllung dieses Gefässes bestand aus einer normalen KCl-Lösung, die mit $HgCl$ gesättigt war. Ein Papierstreifen P, welcher mit dem Elektrolyten des Gefässes G angefeuchtet wurde, stellte die Verbindung zwischen den beiden Gefässen G und G_1 her.

Potentialsprung $M \mid NiSO_4$.

Ich erhielt bei den verschiedenen Darstellungsmethoden der Nickelelektroden verschiedene Werte für den Potentialsprung, die aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich sind.

Herstellungsweise der Nickelelektrode:	π Volt mit Normal-Kalomel-Elektrode	p_x Volt
Nickelanode, Nickelammonsulfatlösung, 0,5 Amper Stromdichte. Temp. = 20° C.	0,197	— 0,363
Nickelanode, Nickelammonsulfatlösung, 2 Amper Stromdichte. Temp. = 60° C.	0,253	— 0,307
Platinanode, Nickelammonsulfatlösung, 0,5 Amper Stromdichte. Temp. = 20° C.	0,339	— 0,221
Platinanode, Nickelammonsulfatlösung, 0,5 Amper Stromdichte. Temp. = 60° C.	0,359	— 0,201
Platinanode, Nickelammonsulfatlösung, 2,0 Amper Stromdichte. Temp. = 60° C.	0,351	— 0,209

Ich konnte also den von Neumann angegebenen Wert

$$Ni \mid NiSO_4 \text{ (normal)} = -0{,}022 \text{ Volt}$$

nicht erreichen.

Erst als ich die Elektrode in dem Elektrolyten, aus dem die Nickelabscheidung erfolgte, beliess, ohne sie in Berührung mit Luft zu bringen, gelangte ich zu einem Werte von — 0,041, der also dem Neumannschen Werte ziemlich nahe kommt.

Andere Elektroden ergaben gegen normale Nickelsulfatlösung folgende Werte, mit der normalen Kalomel-Elektrode zusammengestellt:

Elektrode	π Volt	p_x Volt
Ni	0,519	— 0,041
Pb	0,555	— 0,005
Zn	1,042	+ 0,482
Cu	0,009	— 0,569
$Ni(OH)_3$	0,575	— 1,135

Geringe Beimengungen fremder Metallsalze im Elektrolyten üben auf den Potentialsprung keinen besonderen Einfluss aus, denn die darin erzielten Werte wichen nur ganz unbedeutend von denen im reinen Elektrolyten ab.

Potentialsprung $M \mid (NH_4)_2 Ni(SO_4)_2$ (gesättigt).

Im allgemeinen wichen die Potentialsprünge in der gesättigten Lösung des Doppelsalzes nur wenig von denen in Nickelsulfat ab. Es ergaben sich folgende Werte:

Elektrode	π Volt	p_x Volt
Ni	0,500	— 0,060
Pb	0,553	— 0,007
Zn	1,053	+ 0,493
Cu	0,031	— 0,591
$Ni(OH)_3$	0,592	— 1,152

Die Werte sind also dem absoluten Betrage nach durchweg höher als in der Lösung von

$$NiSO_4 + 7\,H_2O.$$

Bildete ich die Ketten aus den Metallen, den Elektrolyten und der Niccolihydroxydelektrode, so erhielt ich annähernd mit der Berechnung übereinstimmende Resultate; die Ergebnisse dieser Messungen sind nachstehend zusammengestellt.

Kette	in $NiSO_4$ $^1/_1$ n.		in $(NH_4)_2\,Ni(SO_4)_2$ konz.	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$Ni \mid MS \mid Ni(OH)_3$	1,094	1,086	1,092	1,075
$Pb \mid MS \mid Ni(OH)_3$	1,130	1,139	1,145	1,138
$Zn \mid MS \mid Ni(OH)_3$	1,617	1,630	1,645	1,643
$Cu \mid MS \mid Ni(OH)_3$	0,566	0,551	0,561	0,560

Bestimmung der Grösse der elektromotorischen Gegenkraft nach Heim[1]).

Ich verwendete diese Methode, um die während der Elektrolyse auftretende gegenelektromotorische Kraft festzustellen.

1) Heim, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 527.

In nachfolgender Schaltung (Fig. 230) für die Messungen nach Heim bedeutet E die Stromquelle, welche aus mehreren Akkumulatorenzellen bestand, die je nach Bedarf in grösserer oder kleinerer Anzahl an die Enden des ausgespannten 1 m langen Nickelindrahtes AA_1 gelegt wurden. S war ein Stromschlüssel, W ein Regulierwiderstand, mit dessen Hilfe ich jede beliebige Spannungsdifferenz an den Nickelindraht legen konnte, Z war die oben beschriebene Zersetzungszelle.

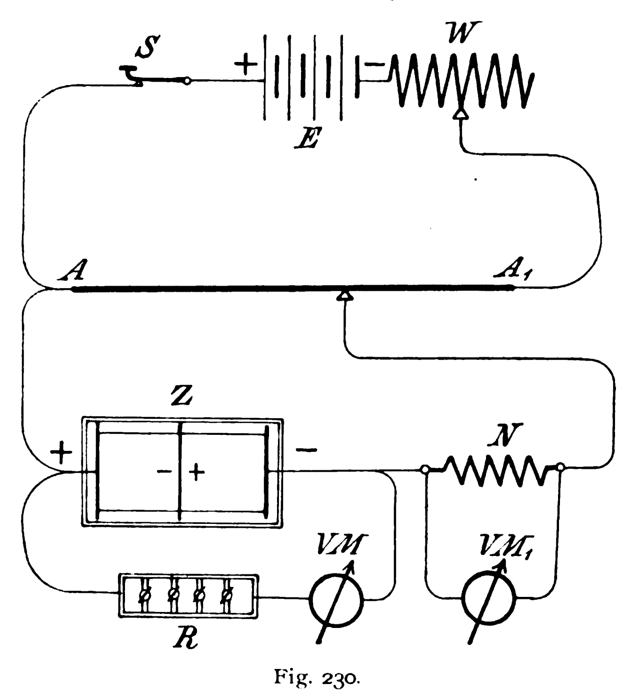


Fig. 230.

VM war ein 100-ohmiges Millivoltmeter von Siemens & Halske, mit welchem die Badspannungen e_2 und e_1 gemessen wurden, VM_1 ein ebensolches, welches in Gemeinschaft mit dem Nebenschluss N Ströme bis 1,5 Amper zu messen gestattete. R, ein Stöpselrheostat, diente dazu, den Messbereich des Millivoltmeters durch Vorschalten von Widerständen beliebig vergrössern zu können.

Der Stromverbrauch des Spannungsmessers VM wurde stets berücksichtigt und ist in den Tabellen in den Werten für i in Abzug gebracht. Ich fand die Abhängigkeit der gegenelektromotorischen Kraft von der angewandten Stromdichte wie in den Kurvenbildern I, II und III, Fig. 231, dargestellt.

I.

Untersucht wurde eine Lösung von Nickelammonsulfat (neutral) bei 18° C. Der Gehalt an Doppelsalz war $^1/_3$ g-Aequivalent.

Tabelle I.

i	—	—	—	—	—	—	—	0,0041	0,010	0,030	0,080
ND_{100}	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,049	0,146	0,39
e_2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5
e_1	—	—	—	—	—	—	—	2,19	2,5	2,76	3,14
ξ	—	—	—	—	—	—	—	1,81	2,00	2,24	2,36

i	0,120	0,150	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
ND_{100}	0,584	0,732	0,977	1,22	1,47	1,71	1,95	2,22	2,44
e_2	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
e_1	3,55	3,98	4,42	4,90	5,37	5,81	6,27	6,72	7,19
ξ	2,45	2,52	2,58	2,60	2,63	2,69	2,73	2,78	2,81

Den Punkt für den Wert der Oxydationskette fand ich dadurch, dass ich den Schnittpunkt zweier Tangenten bildete, welche an die beiden geraden Teile der Kurve gezogen waren. Der Wert wurde so mit 2,24 Volt bestimmt.

II.

Ich untersuchte nun eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Nickelammonsulfat derselben Konzentration. Der Gehalt an freier Schwefelsäure war 3,6% (siehe Tabelle II).

Der Wert für die gegenelektromotorische Kraft wurde hierbei mit 1,88 Volt ermittelt, ist also geringer, als wenn die Lösung neutral ist. Ich erkläre mir dies damit, dass Spuren von Niccolisulfat in der sauren Lösung beständig sind und bis an die Kathode diffundieren.

III.

Ich brachte nun den Schwefelsäuregehalt auf das Doppelte und fand eine weitere, obschon

Tabelle II.

i	—	—	—	—	—	—	0,007	0,015	0,06	0,09	0,12	0,17	0,24	0,30	0,37	0,44
ND_{100}	—	—	—	—	—	—	0,034	0,074	0,293	0,439	0,584	0,830	1,145	1,460	1,780	2,125
e_2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
e_1	—	—	—	—	—	—	1,70	2,12	2,55	2,93	3,33	3,79	4,27	4,74	5,24	5,74
ξ	—	—	—	—	—	—	1,80	1,88	1,95	2,07	2,17	2,21	2,23	2,26	2,26	2,26

Tabelle III.

i	—	—	—	—	—	—	0,006	0,015	0,06	0,09	0,135	0,200	0,265	0,34	0,415	0,495	0,575
ND_{100}	—	—	—	—	—	—	0,03	0,074	0,293	0,439	0,66	0,975	1,29	1,66	2,03	2,42	2,72
e_2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
e_1	—	—	—	—	—	—	1,84	2,17	2,59	2,83	3,26	3,76	4,26	4,74	5,20	3,68	5,12
ξ	—	—	—	—	—	—	1,66	1,83	1,91	2,17	2,24	2,24	2,24	2,26	2,30	2,32	2,38

geringe Verminderung der elektromotorischen Gegenkraft (Tabelle III).

Die elektromotorische Gegenkraft betrug 1,83 Volt.

Das hierbei beobachtete weitere Steigen der elektromotorischen Gegenkraft kann nur ein Versuchsfehler verursachen, indem durch die bei den höheren Stromdichten auftretende Konzentrationsabnahme an der Kathode und die Gasentwicklung der Widerstand der Zelle erhöht wird, der natürlich bei eingeschobener Mittelelektrode doppelt auftritt, die Differenz $e_2 - e_1$ dadurch eine Erhöhung erfährt.

In Kurve I, II und III der Fig. 231 sind die Werte dieser Tabellen in Kurvenform gebracht.

IV.

Es gelangten nun Lösungen von Nickelsulfat zur Untersuchung, welche den gleichen Gehalt an Nickel hatten, und es ergab sich für die neutrale Lösung von Nickelsulfat der aus Tabelle IV und Kurve IV (Fig. 232) zu ersehende Verlauf der Polarisation.

Tabelle IV.

i	—	—	—	—	—	—	—	0,0027	0,0076	0,025	0,056	0,091
ND_{100}	—	—		—	-	—	—	0,013	0,036	0,121	0,274	0,432
e_2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
e_1	—	—	—	—	—	-	—	2,06	2,30	2,75	3,21	3,70
ξ	—	—	—	—	—	—	—	1,94	2,20	2,25	2,29	2,30

Die E. M. K. der Oxydationskette bestimmt sich hiernach mit 2,20 Volt.

V.

Die der Lösung II entsprechende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Nickelsulfats ergab folgende Werte für die E. M. K. der Polarisation.

Tabelle V.

i	—	—	—	—	—	—	—	0,0054	0,0086	0,027	0,066	0,110
ND_{100}	—	—	—	—	—	—	—	0,026	0,041	0,129	0,314	0,524
e_2	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
e_1	—	—	—	—	—	—	—	2,25	2,37	2,84	3,35	3,78
ξ	—	—	—	—	—	—	—	1,75	2,13	2,16	2,15	2,22

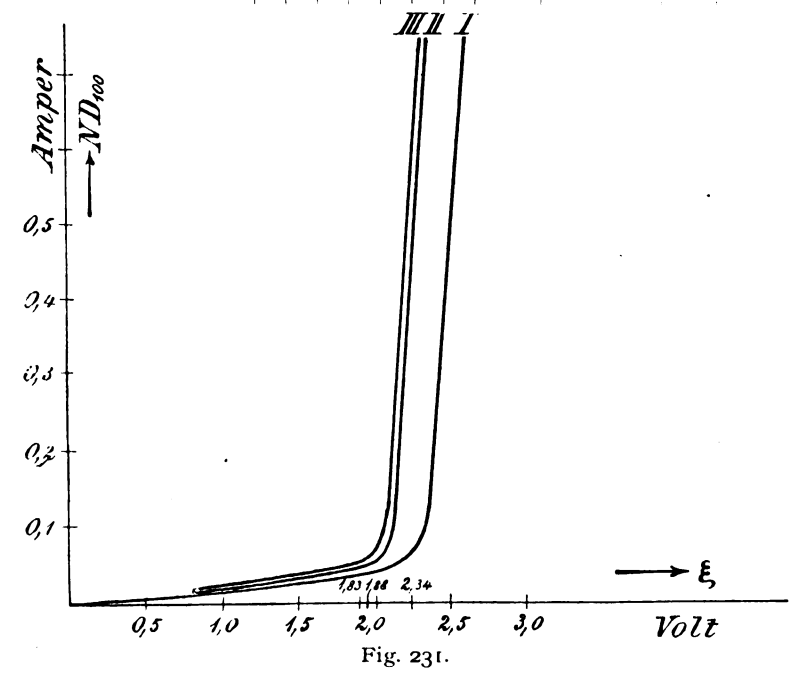


Fig. 231.

Den Wert der Polarisation fand ich hier mit 2,17 Volt.

Die Kurven, in denen die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte für die Nickelsulfatlösungen dargestellt sind, zeigt die Fig. 232.

Dass für das Doppelsalz ein etwas höherer Wert für die Polarisation gefunden wurde, erkläre ich mir dadurch, dass die Konzentrationszunahme an der Anode bei der Elektrolyse des Doppelsalzes rascher erfolgt als bei der Elektrolyse des einfachen Salzes, weil, wie aus den Zersetzungsschemas ersichtlich ist, für die Stromeinheit an der Anode zwei Moleküle $NiSO_4$ entstehen, wenn ich das Doppelsalz elektrolysiere, während bei der Zersetzung des Nickelsulfats nur ein Molekül $NiSO_4$ entsteht.

Die Differenz in den Polarisationen ist wohl durch die Verschiedenheit der Konzentrationsketten zur Genüge erklärlich.

Unter Zugrundelegung der oben angegebenen Werte für die Kathoden-Potentialsprünge des *Ni* gegen den Elektrolyten ergeben sich für die drei Elektrolyte (Nickelammonsulfat) die Anoden-Potentialsprünge:

Elektrolyt	p_A
I	— 2,30
II	— 1,94
III	— 1,89

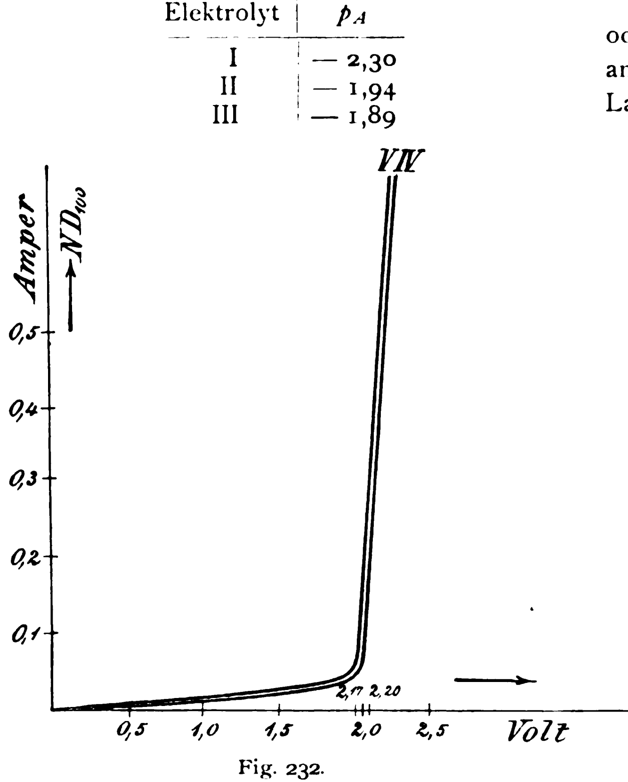


Fig. 232.

Schliesslich ergeben sich rechnerisch die elektromotorischen Gegenkräfte in der Zersetzungszelle, wenn andere Metalle als Kathoden verwendet werden, zu

Kathodenmetall	Elektrolyt		
	I	II	III
Ni	2,240	1,880	1,830
Pb	2,293	1,933	1,883
Zn	2,793	2,433	2,383
Cu	1,709	1,349	1,299

Ueber die Bildung von Niccolisulfat.

Da der Grund für die auftretende elektromotorische Gegenkraft nur in einer Oxydationskette der Form

$$Ni \mid NiSO_4 \mid Ni_2(SO_4)_3 \mid Ni(OH)_3 \longrightarrow$$

zu suchen sein konnte, versuchte ich, das Sulfat des dreiwertigen Nickels, bezw. dessen Ammondoppelsalz, womöglich auf elektrolytischem Wege zu isolieren.

Ich konnte zu diesem Zwecke zwei verschiedene Wege einschlagen, und zwar einmal den, an einer unlöslichen Anode das Oxydulsalz zum Oxydsalz zu oxydieren nach der Gleichung:

$$2\,NiSO_4 + SO_4 = Ni_2(SO_4)_3,$$

oder mit hohen Stromdichten von einer Nickelanode das Nickel direkt mit drei positiven Ladungen in den Ionenzustand überzuführen.

Dem ersten Verfahren entspricht die bereits von Marshall[1]) durchgeführte Oxydation des Kobaltsulfats zu Kobaltisulfat, dem andern Verfahren lag der Gedanke zu Grunde, falls Nickel mit drei positiven Ladungen als Ion in Lösung geht, bei hoher Stomdichte sofort das Niccolisulfat, bezw. dessen Ammondoppelsalz, gebildet werde.

Um mich über das Verhalten der Nickeloxydsalze, speziell über das Verhalten des Sulfats zu orientieren, versuchte ich auf rein chemischem Wege dieses Salz herzustellen. Ich löste Nickelhydroxyd, das durch Fällung von $NiSO_4$ mit Aetznatron und Bromwasser erhalten und nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem reinen Wasser auf Thontellern getrocknet wurde, in kalter, konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung erwärmte sich, es bildete sich eine grüne Lösung von $NiSO_4$ unter heftiger Sauerstoffentwicklung; dasselbe war der Fall, wenn ich behufs Darstellung des Ammon- oder Kaliumdoppelsalzes die Schwefelsäure vorher mit Ammoniak oder Kaliumhydroxyd, bezw. saurem Kaliumsulfat versetzte, um ein schwerer lösliches Doppelsalz herzustellen.

Trotz der grössten Sorgfalt, selbst bei niederer Temperatur in einer Kältemischung, konnte ich nur immer wieder $NiSO_4$-Bildung neben Sauerstoffentwicklung konstatieren.

Es bildete sich offenbar zuerst das Sulfat des dreiwertigen Nickels, das aber sofort unter Sauerstoffentwicklung in das bekannte Oxydulsulfat und in Schwefelsäure zerfiel.

1) Marshall, Journ. of the chem. Soc., Bd. 69.



Ich versuchte jetzt, Nickelacetat durch Auflösen von $Ni(OH)_3$ in kaltem Eisessig herzustellen, und fand, dass sich das Nickeloxyd in Eisessig glatt zu einer gelbbraunen Lösung von Niccoliacetat löste, die erst bei längerem Stehen oder durch Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung in Niccoloacetat und Essigsäure zerfiel, wobei die Lösung in Grün überschlug.

Die klar filtrierte Lösung von Niccoliacetat gab mit Natronlauge einen flockigen, schwarzbraunen Niederschlag von $Ni(OH)_3$, der sich beim Erwärmen ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung in $Ni(OH)_2$ umsetzte.

Als ich probierte, aus der kalten Niccoliacetatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure das Sulfat des dreiwertigen Nickels durch Umsetzung herzustellen, erhielt ich ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung nur Niccolosulfat.

Das Sulfat, bezw. die Doppelsalze des dreiwertigen Nickels, sind demnach äusserst unbeständige Salze.

Um auf elektrochemischem Wege zum Niccolisulfat zu gelangen, machte ich vorerst

Versuche mit unlöslichen Anoden.

Um das Verhalten des Nickelsalzes mit dem des Kobaltsalzes zu vergleichen, stellte ich zwei genau gleiche Gefässe zusammen, bestehend je aus einem Becherglas aus Thonzelle, Bleikathode (in der Thonzelle), Platinanode (aussen im Becherglas).

Die Temperatur der Lösungen in beiden Gefässen wurde zuerst durch Wasserkühlung von aussen auf 15 bis 20° C., später durch Kältemischung auf — 12° C. konstant erhalten. Die beiden elektrolytischen Zellen waren hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet. Als Elektrolyt benutzte ich in beiden Fällen die gesättigte Lösung der Ammondoppelsalze, mit geringem Zusatz freier Schwefelsäure.

Bei einer Anodenstromdichte von zwei Amper pro Quadratdecimeter zeigte sich sehr bald die Oxydation des Kobaltsalzes durch Blaufärbung (ins Grünliche) an, während die Nickellösung noch immer ihre grüne Farbe behielt. Als die Lösungen schwach ammonialkalisch gemacht wurden, schied sich reichlich $Co(OH)_3$ ab, $Ni(OH)_3$ aus der Lösung nur spurenweise, wohl aber als sammetschwarzer Ueberzug auf der Anode.

Versuche mit löslicher Anode.

Der Apparat wurde ähnlich dem bei den Versuchen mit unlöslicher Anode aufgebaut, mit dem Unterschied, dass als Anode eine Nickelplatte verwendet wurde. Elektrolyt mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7; die Anodenlösung wurde grün, die bekannte Farbe der Niccolosalze. Ebenso erhielt ich eine grüne Lösung, wenn ich als Anodenflüssigkeit Eisessig verwandte, der mit einer konzentrierten Lösung von Natriumacetat versetzt war.

Es trat offenbar sofort nach der Lösung eine Reduktion des Oxydsalzes zu Oxydulsalz ein, bewirkt durch das Anodenmetall.

Der Vorgang würde sich bei Anwendung der essigsauren Lösung so darstellen:

$$\overset{+++}{Ni} + 3\,CH_3\,\overset{-}{COO} = \overset{+++}{Ni}(CH_3\,\overset{-}{COO})_3$$

$$2\,\overset{+++}{Ni}(CH_3\,\overset{-}{COO})_3 + Ni = 3\,\overset{++}{Ni}(CH_3\,\overset{-}{COO})_2.$$

Versuche, mit höherer Stromdichte zu arbeiten, ergaben immer wieder dieselben Resultate; speziell bei der Verwendung von Essigsäure und Natriumacetat als Elektrolyt konnte ich nur vorübergehend die auf rein chemischem Wege hergestellte gelbbraune Lösung von Niccoliacetat erhalten.

Schlussfolgerungen.

1. Der Zusatz von Ammonsulfat zu der Lösung des Nickelsulfates bewirkt die Bildung des komplexen Doppelsalzes Nickelammonsulfat $(NH_4)_2\,Ni(SO_4)_2 + 6\,H_2O$ und erhöht das spezifische Leitvermögen des Elektrolyten.

2. In konzentrierter Lösung ist das Doppelsalz nach dem Typus der komplexen Salze dissociiert, d. h. zu Ionen

$$\overset{+}{NH_4}\,\overset{+}{NH_4} \text{ und } \overset{-}{Ni}(\overset{-}{SO_4})_2.$$

In verdünnteren Lösungen zerfällt das Salz und dissociiert stufenweise, je nach dem Grade der Konzentration, und somit des Zerfalles, ganz oder teilweise nach den Komponentsalzen. Es ist daher anzunehmen, dass, sofern der Elektrolyt nicht mechanisch bewegt wird, entsprechend der Konzentrationsabnahme an der Kathode das komplexe Salz dort zerfällt, während es an der Anode komplex bleibt, da die Lösung dort immer konzentrierter wird. Aus diesem Grunde ist auch das oftmals eintretende Auskrystallisieren von Doppelsalz am Anodenmetall erklärlich.

3. An der Anode tritt eine Oxydation des Niccolosulfates zu Niccolisulfat ein, d. h. je ein Atom Nickel nimmt eine weitere + Ladung auf und verursacht eine Polarisation infolge der gebildeten Oxydationskette.

Das gebildete Niccolisulfat ist jedoch unbeständig, es spaltet sich in neutraler Lösung hydrolytisch und bildet einen schwarzen Belag von $Ni(OH)_3$ an der Anode. Ist die Lösung schwefelsauer, so tritt die Oxydation in etwas geringerem Maassstabe auf, weil die Schwefelsäure als der leichter dissociierbare Bestandteil des Elektrolyten die Hauptstromleitung übernimmt, d. h. gleichzeitig die Dissociation des komplexen Salzes zurückdrängt, nur die Dissociation zu Ionen $\overset{+}{NH_4}$ $\overset{+}{NH_4}$ und $Ni(SO_4)_2$ zulässt, während Nickelammonsulfat nur ganz geringen Anteil nimmt, und der Zerfall des Niccolisulfats erfolgt dann unter Bildung von Niccolosulfat, Schwefelsäure und Sauerstoff.

4. Die Abscheidung des Nickels an der Kathode ist, solange der Betrieb mit normalen, kleinen Stromdichten geführt wird, rein sekundärer Natur. Bei höheren Stromdichten wird die Lösung an der Kathode rascher an Metallsalz verarmen, als durch Diffussion wieder zugeführt werden kann. Es zerfällt dann das komplexe Salz in die Komponentsalze, d. h. sowohl $NiSO_4$ wie $(NH_4)_2SO_4$ nehmen an der Stromleitung teil, $NiSO_4$ allerdings nur in untergeordnetem Maassstabe, solange die Lösung noch einigermaassen konzentriert ist. Damit erfolgt aber eine teilweise primäre Ausscheidung von Nickel, deren Betrag um so höher wird, je verdünnter die Lösung an der Kathode wird. Da nun die primäre Nickelabscheidung, zumal aus verdünnter Lösung pulverig und schwarz ausfällt, so wird mit steigender Stromdichte die Elektrolyse ein wenig brauchbares Nickel liefern.

5. Durch Cirkulation des Elektrolyten, sowie durch Rühren wird die Konzentrationsänderung ausgeglichen, man kann daher eine höhere Kathodenstromdichte anwenden. Durch Erwärmen wird die Reaktionswirkung der reduzierten $\overset{+}{NH_4}$-Ionen erhöht, und daher ist bei höherer Temperatur abermals eine erhöhte Stromdichte angängig, die Stromausbeute in der Wärme günstiger; ebenso sinkt auch in der Wärme die elektromotorische Kraft der Polarisation.

6. Durch Rühren oder Laugencirkulation wird die Polarisation verringert, da das entstandene $NiSO_4$ bei der Elektrolyse des komplexen Salzes von der Anode weggeführt wird, die Bildung von Niccolisulfat daher beschränkt wird.

7. Man kann unter Berücksichtigung der Polarisation für die Gleichung der Badspannung die Formel anwenden:

$$E = \frac{1}{k} \cdot ND_{100} \cdot l + \xi$$

wobei ξ, falls beide Elektroden aus Nickel bestehen, aus der angeführten Tabelle bekannt ist.

Andere Werte für ξ erhält man, wenn das Kathodenmetall nicht Ni, sondern ein anderes Metall ist, und zwar wird der Wert für ξ kleiner, wenn das Elektrodenmetall in der elektrochemischen Spannungsreihe auf der negativen Seite gegen Nickel steht, hingegen grösser, wenn es positiv gegen Ni ist. Will man die Streuung der Stromlinien berücksichtigen und ist ν der Koëffizient für die Streuung bei den herrschenden Baddimensionen und der Stromdichte, so ist die Formel für die Badspannung:

$$E = \frac{1}{k \cdot \nu} \cdot ND_{100} \cdot l + \xi$$

8. Bei allen denjenigen galvanotechnischen Methoden, bei denen der Elektrolyt ein Metallsalz in einer oxydationsfähigen oder reduktionsfähigen Stufe enthält, tritt innerhalb der praktisch durchführbaren Betriebsbedingungen eine elektromotorische Gegenkraft auf, die sich aus einer Oxydationskette ableitet und welche für verschiedene Metalle als Kathode um den Betrag der Differenz der Potentialsprünge letzterer gegen die normalen Elektrolyten variiert.

Giessen, Januar 1901; Physikalisch-chemisches Universitäts-Laboratorium.

(Eingegangen: 27. März.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Die Elektro-Affinität der Metalle. Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. Dawson und Mc Crae. (Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1901, **26**, 1; Proceed. chem. Soc. **17**, Nr. 231 und Trans. chem. Soc., April 1901.) Nach einem kurzen Résumé der Anschauungen von Abegg und Bodländer über den Zusammenhang von Elektro-Affinität und Komplexbildung (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 453) geben die Verfasser eine Kritik der Versuchsresultate von Gaus (diese Zeitschr. **7**, 1900, 158), welcher eine Stufenfolge der Elektro-Affinitäten der Metalle auf Grund ihres Vermögens, die NH_3-Tension von wässerigen NH_3-Lösungen durch ihre Ionen zu erniedrigen, aufzustellen versucht. Hervorgehoben wird, dass nur Verbindungen von gleichem Typus $R_n(NH_3)_m$ vergleichende Schlüsse über das NH_3-Bindungsvermögen und demzufolge die Elektro-Affinität der Kationen zulassen.

Die Verfasser untersuchen die Beeinflussung der Verteilung von NH_3 zwischen Wasser und Chloroform durch Zusatz von *Cu*-, *Cd*-, *Zn*- und *Ni*-Salzen. Die Anzahl x der durch ein Mol Salz gebundenen Mol NH_3 ergiebt sich aus der Gleichung $x = \frac{A_w - KA_c}{S}$, in welcher A_w die Normalität des NH_3 in der wässerigen, A_c in der Chloroformphase, S die Normalität des gelösten Salzes und K den Verteilungskoëffizienten für NH_3 zwischen Wasser und Chloroform bedeutet. Für x ergab sich bei allen Salzen ein zwischen 3 und 4 liegender Wert, der bei geringer NH_3-Konzentration näher an 3, bei grösserem NH_3-Ueberschuss näher an 4 liegt. Die Verfasser schliessen hieraus auf eine Gleichheit der Typen der Komplexe. Aus dieser Gleichheit folgern sie eine gleiche Tendenz der vier Metalle zur Bildung von NH_3-Komplexen. Diesen Schluss ziehen sie auch aus den Versuchen von Gaus, aus denen sie folgende x-Werte berechnen:

für $CuSO_4$ 3,79,
„ $CdSO_4$ 3,87,
„ $ZnSO_4$ 3,27,

und auf Grund der grossen Analogie der zahlreichen, von Werner untersuchten NH_3-Komplexe erscheint die Annahme einer Konstanz des Typus bei den Komplexen der verschiedensten Ionen als sehr wahrscheinlich. Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial auf ein gleiches Bindungsvermögen für NH_3 bei den untersuchten Salzen zu schliessen, rechtfertigt sich jedoch nur durch die annähernde Gleichheit der NH_3-Tensionen, die die Verfasser annehmen. Für $ZnSO_4$ ergeben die von Gaus erhaltenen Zahlen jedoch eine stärkere Dissociation des Komplexes, die ja auch bei der gegenüber *Cu* relativ hohen Elektro-Affinität des *Zn* vorauszusagen ist. Die Verfasser führen zwar den geringeren x-Wert bei $ZnSO_4$ auf Versuchsfehler zurück, doch dürfte dies bei der grossen Zuverlässigkeit der von Gaus benutzten Methode der Dampfdruckmessung zum mindesten willkürlich sein.

Die Verfasser folgern aus ihren Resultaten, dass der Grad des NH_3-Bindungsvermögens keinen Maassstab für die Elektro-Affinitäten giebt, da die Haftintensitäten von *Cu*, *Cd*, *Zn* und *Ni* sehr stark differieren.

Die von Gaus mit $AgCl$ und $CuCl$ erhaltenen Resultate erklären die Verfasser für unzuverlässig. Sie haben nach ihrer Methode in Uebereinstimmung mit Bodländer (Zeitschr. f. physikal. Chemie **9**, 730) für den Silberchloridkomplex die Formel $(AgCl)_2(NH_3)_3$ gefunden, während Gaus den x-Wert 2,1 fand. Auf die nunmehr in den „Proceed. chem. Soc." im Auszug vorliegende Abhandlung über das Verhalten der Alkalisalze wird hingewiesen, deren Einfluss auf die Verteilung von NH_3 zwischen Wasser und Chloroform ebenfalls studiert wurde. Die Resultate sind bei diesen Versuchen nicht ohne weiteres diskutabel, weil bei der geringen Grösse des Einflusses der Alkali-Kationen physikalische, den NH_3-Dampfdruck erhöhende Wirkungen, wie sie kürzlich Rothmund beschrieben hat (Zeitschr. f. physikal. Chemie 1900, **33**, 401), sich superponieren. Im wesentlichen sind die Ergebnisse folgende:

Ueberschreitet die NH_3-Konzentration der wässerigen Phase nicht 0,5 normal, so ist die Beeinflussung des Verteilungskoëffizienten der Salzkonzentration proportional. Bedeutet K den Verteilungskoëffizienten gegen reines Wasser (26,28), K' gegen die untersuchte Lösung, n die Normalität des Salzes, so ist $\frac{K - K'}{n} = \text{konst.}$ Die Verfasser nennen diese Konstante die Aequivalentbeeinflussung des Verteilungskoëffizienten.

Die Wirkung besteht bei jedem Salz additiv aus zwei Komponenten, der rein physikalischen Wirkung des Anions und der des Kations, die sowohl physikalischer als chemischer Natur ist. Die Stärke der physikalischen Wirkung des Kations bei Salzen mit gleichem Anion lässt sich nicht ohne weiteres aus den Resultaten ableiten, da die Komplexbildung in Betracht zu ziehen ist. Die Tendenz zur NH_3-Addition ist am grössten bei *Li* und fällt über NH_4 und *Na* zu *K* ab. Bei grösseren Konzentrationen des NH_3 als 0,5 normal treten Unregelmässigkeiten ein; $\frac{K - K'}{n}$ fällt bei steigendem Salz- und kon-

stantem NH_3-Gehalt, wächst bei konstantem Salz- und wachsendem NH_3-Gehalt.

Nichtelektrolyten, wie Harnstoff und Rohrzucker, wirken so stark ein, dass das Daltonsche Gesetz nicht mehr gilt.

Nachfolgende Zahlen mögen ein Bild von der Grössenordnung der gemessenen Einflüsse geben. Das verwendete Ammoniak war bei diesen Versuchen stets etwa 0,5 normal.

	Mole pro Liter	K'	$\frac{K-K'}{n}$
KCl	0,2	25,62	3,30
	0,4	24,97	3,28
	0,6	24,40	3,13
	0,8	23,71	3,21
	1,0	22,98	3,30
$^1/_2\ K_2CO_3$ . .	0,4	23,28	7,25
	0,6	21,94	7,23
	0,8	20,64	7,30
	1,0	19,28	7,00
CON_2H_4 . .	0,6	25,43	1,40
	1,0	24,98	1,30
$C_{12}H_{22}O_{11}$.	0,4	25,29	2,47
	0,5	25,12	2,32

F. Goldschmidt.

METALLE.

Recht interessant ist eine kurze Notiz eines anonymen Mitarbeiters der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung 60, 119, über den **Verbrauch an Aluminium in Britisch Indien.** Die Gewerbeschule in Madras lässt Aluminium von ihren Schülern darstellen, doch ist die Nachfrage zu gross geworden, da es allgemein an Stelle der gewöhnlichen billigen Metalle, wie Gusseisen, verwendet wird. Die Hindus gebrauchen es vielfach statt Silber, und es beginnt bei denselben jetzt auch Kupfer und Bronze zu verdrängen. In Madras betrug die durchschnittliche Einfuhr an Kupfer in den letzten zwölf Jahren 209 Tonnen und 1141 Tonnen Messing, 1899 dagegen nur 7 Tonnen Kupfer und 308 Tonnen Messing, dafür aber vom April 1898 bis Ende 1899: 111 Tonnen Aluminium. Zur Zeit sind Aluminiumplatten in Indien bereits billiger als Kupferplatten, etwa wie Bronzeplatten.

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Die Acetylen- und Carbid-Industrie im Wirtschaftsjahre 1900. Garbo, Acetylen **4**, 114 bis 119 (1901). Aus der Arbeit sei nur die Tabelle über Ausfuhr und Einfuhr in Deutschland wiedergegeben.

Einfuhr aus

Schweiz	2344500 kg,
Norwegen	1315700 „
Schweden	1515500 „
Oesterreich-Ungarn .	1849300 „
Verein. Staaten . .	140200 „
Verschiedene Länder .	515500 „
Zusammen	7680700 kg

für 2534631 Mk., gegen 1899: 6374000 kg für 2222125 Mk.

Die Ausfuhr beträgt 1900: 224100 kg für 73353 Mk. gegen 1899: 636300 kg für 241794 Mark.

Die Einfuhr ist also erheblich gestiegen, während die Ausfuhr gesunken ist. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 808. Kenrick, J. A., B. A., Dr. phil., Lecturer on chimistry, Toronto (Canada).

„ 809. Rosebrugh, T. R., M. A., Professor der Elektrotechnik, Toronto (Canada).

Adressenänderungen.

Nr. 722. Sabek, jetzt: Leipzig, Markgrafenstrasse, Pension Markgraf.

„ 805. Zehrlaut, Heribert, jetzt: Giessen, phys.-chem. Institut.

Ausgetreten.

Nr. 554. Techn.-chem. Bureau Dr. Jürgensen & Bauschlicher, per 1. 7. 1901.

„ 678. Rochussen, per 1. 7. 1901.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 51. 20. Juni 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE BILDUNG EISENSAURER ALKALISALZE.

Von *W. Pick*.

Mit einem Anhang: Ueber die Ferritlösungen. Von F. Haber.

(Aus dem Chemisch-technischen Institute der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)



Die folgenden Darlegungen sind bestimmt, die Mitteilungen über die elektrochemische Bildung eisensaurer Salze zu ergänzen, welche F. Haber[1]) in dieser Zeitschrift im Vorjahre gemacht hat. Sie stützen sich auf Versuche, die ich auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor F. Haber ausgeführt habe. Eine Anzahl von Daten, die Herr Professor Haber selbst ermittelt hat, sind auf seine Veranlassung in die Abhandlung mit hineingenommen worden.

Den Ausgangspunkt der Arbeit bildete die Angabe von Poggendorf[2]), derzufolge nennenswerte Ferratbildung an einer Eisenanode in Kalilauge nur dann auftritt, wenn gewisse Gusseisenqualitäten das Material der Anode abgeben. Beim Stahl sah Poggendorf zuweilen eine vereinzelte rote Ferratschliere, beim Schmiedeeisen zeigte ihm die Flüssigkeit eine so geringe rote Färbung, dass dieselbe nur eben durch den Vergleich mit nicht gebrauchter Kalilauge bemerkbar war. Auf der andern Seite giebt Poggendorf an, dass die elektromotorische Kraft und die Stromstärke der Kette

Platin | Salpetersäure : Kalilauge | Eisen

durch die Vertauschung der Ferrat gebenden Gusseisenelektrode mit einer unangreifbaren Schmiedeeisenelektrode nicht erheblich geändert wird. Er legt dieser Beobachtung ein grosses Gewicht bei, denn er verwendet sie als Beweis gegen die Anschauung von Grove, welche — in moderner Weise ausgedrückt — dahin ging, dem Eintritt einer Oxydationswirkung an der Lösungselektrode einen wesentlichen Einfluss auf die freie Energie der Ketten einzuräumen.

Von der chemischen Seite werden Poggendorfs Angaben in prägnanter Weise unterstützt durch A. W. v. Hofmann[3]), der eine Anordnung beschreibt, um die Unfähigkeit des Schmiedeeisens und die Fähigkeit des Gusseisens, Ferrat zu bilden, in einem Vorlesungsversuche zu demonstrieren. In Widerspruch damit steht eine Bemerkung von Schoop[1]), der beiläufig erwähnt, dass Stahlbleche bei 40°, weiches Eisen noch bei höherer Temperatur als Anoden in der starken Aetzalkalilauge des Zinkkupferakkumulators Ferrat bilden.

Bei den ersten Versuchen, die zur Aufklärung dieser Verhältnisse unternommen wurden, diente eine Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,36 als Elektrolyt. Sie wurde bei Zimmertemperatur zwischen Eisenelektroden elektrolysiert. Ganz wie Poggendorf angiebt, lieferte dabei ein anodisches Gusseisenstück in diesem Fall reichlich Ferrat, während Schmiedeeisen (abgeschmirgeltes Schwarzblech) und Feilenstahl sich wesentlich anders verhielten. Bei einer anodischen Stromstärke von einigen Ampère (2 bis 4) pro Quadratdecimeter zeigte sich nämlich im ersten Momente an der Anode die Rotfärbung der Lauge, welche die Ferratbildung kennzeichnet, aber die Entstehung des Ferrates dauerte nicht an, sondern machte alsbald einer Sauerstoffentwicklung Platz. Es lag nahe, zu vermuten, dass eine Art Schutzschicht an der Anode entsteht, welche das Metall bedeckt und dem Angriffe entzieht. Eine solche Schutzschicht konnte etwa aus einer Oxydationsstufe des Eisens bestehen, welche sauerstoffärmer als Eisensäure war, also aus Eisenoxyd oder Eisenoxyduloxyd.

Nun hatte schon Poggendorf bemerkt, dass eisensaures Kali an einer Eisenkathode nur in recht geringem Umfange Reduktion erleidet. Es war also nicht Gefahr vorhanden, dass mehr als ein bescheidener Bruchteil des Ferrates durch Reduktion verloren ginge, wenn der Strom vorübergehend umgekehrt würde. Anderseits liess sich von dieser Maassnahme eine

1) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 215.

2) Poggendorf, Poggendorfs Ann. 54, 161 (1841).

3) A. W. v. Hofmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 2, 239.

1) Schoop, Sekundärelemente 3, 58 (Halle, 1895).

Reduktion der vermuteten Oxydhaut und damit eine Beseitigung der Schutzschicht wenigstens erhoffen. Der Versuch bestätigte diese Vermutungen insofern, als er lehrte, dass jene vorübergehende Ferratbildung beliebig oft hervorgerufen werden konnte, wenn nach einigen Sekunden oder Minuten des Stromdurchganges die Pole vertauscht und nunmehr für kurze Zeit die zuvor anodisch polarisierte Elektrode zur Kathode gemacht wurde, um danach von neuem anodisch polarisiert zu werden. Es liessen sich auf diese Weise leicht tiefrote Ferratlösungen erhalten. Es traten dabei folgende Erscheinungen zu Tage: erstens, dass bei Stahl von Anfang an ein weniger häufiger Stromwechsel nötig war als bei Schmiedeeisen, zweitens dass bei beiden Eisenarten im Fortgange des Versuches die Ferratbildung immer länger andauerte, so dass der Stromwechsel in immer längeren Intervallen stattfinden konnte.

Die Ferratbildung erfährt bei Schmiedeeisen und Stahl durch die vorausgehende kathodische Polarisation eine Anregung. Ist durch die öftere Benutzung dieses Kunstgriffes ein Eisenstück kräftig angeregt, so läuft die Ferratbildung leichter weiter.

Während diese Beobachtungen sich mit der Vermutung wohl vereinigen lassen, dass unter Umständen im Fortgange der anodischen Polarisation eine oxydische Schutzhaut entsteht, welche die Ferratbildung hemmt, sind andere Wahrnehmungen damit nicht ohne weiteres in Einklang zu setzen.

Die Anregung des Eisens zur Ferratbildung gelingt nämlich nicht nur durch kathodische Polarisation. Jedes Eisen liefert vielmehr Ferrat, wenn man es in recht konzentrierter Aetzalkalilauge bei sehr schwachem Strome längere Zeit als Anode benutzt. Hat man auf die eine oder die andere Weise ein Eisen zur Ferratbildung angeregt und als Ferrat gebende Elektrode eine Zeit lang benutzt, so behält es die Fähigkeit, weiter Ferrat zu liefern, bei, und man kann leicht in den Fall kommen zu finden, dass es dann später ohne Stromwechsel als Anode ebenso gut dauernd Ferrat liefert, wie mit Stromwechsel.

Das Eisen, welches als Ferrat bildende Elektrode längere Zeit gedient hat, ist stets dunkel in der Farbe und sehr viel weniger geneigt zu rosten. Es ist augenscheinlich, dass eine dunklere Haut über dem grauen Metall sich gebildet hat, welche vor Rost schützt, aber die weitere Ferratbildung nicht verhindert. Diese Bildung einer „passiven" Haut während der Ferraterzeugung ist eine allgemeine Erscheinung, die bei allen Eisensorten auftritt. Es dürfte schwer sein, darin etwas anderes als eine oxydische Schicht zu sehen, wobei dahingestellt bleiben muss, welche Oxydationsstufe des Eisens in ihr vorliegt, denn das Eisen bildet deren eine ganze Reihe. Ich erwähne ausser dem Oxydul, dem Oxyd, dem Oxyduloxyd $Fe_3 O_4$ das von Haber und Kaufmann aufgefundene Oxyduloxyd $Fe_8 O_{11}$ ($2 Fe O$, $3 Fe_2 O_3$). Auch andere Oxyduloxyde finden sich in der Litteratur erwähnt. Will man an der Vermutung festhalten, dass das bei Stahl und weichem Eisen beobachtete Aufhören der anfänglichen Ferratbildung der Entstehung einer oxydischen Schutzschicht zuzuschreiben ist, so muss man annehmen, dass diese hemmende Schutzschicht eine andere Zusammensetzung hat als diejenige, welche sich bei allen Eisenarten im Fortgang der Ferratbildung herausbildet. Eine solche Annahme ist wohl möglich, aber es ist zu betonen, dass diese Deutung des Aufhörens der anfänglichen Ferratbildung lediglich eine Vermutung darstellt. Es ist sehr möglich, dass diese Thatsache eine anderweitige bessere Deutung findet. Die Entstehung einer Oxyddecke während der Ferratbildung, welche das Eisen passiv macht und den Fortgang der Ferratbildung nicht verhindert, ist hingegen ein Beobachtungsergebnis.

Von den Einflüssen, welche auf die Anregung des Eisens wirken, auf die Ferratbildung einer gut angeregten Eisenanode aber ohne Einfluss sind, ist die Bewegung der Elektrolyten zu nennen. Rühren ist dem Zustandekommen der Ferratbildung abträglich; benutzt man hingegen eine Anode, welche gut angeregt ist, so macht es nichts Erhebliches aus, ob der Elektrolyt bewegt ist oder nicht.

Fasst man nun die Verhältnisse ins Auge, welche im Fortgange der Ferratbildung für die Stromausbeute und mithin auch für die Konzentration der entstehenden Ferratlösung bei bestimmtem Stromaufwande massgebend sind, so sind vornehmlich vier Umstände von Belang:

a) Die Natur des verwendeten Eisens (ob weiches oder hartes Eisen).



b) Die Natur des verwendeten Elektrolyten (ob Kalilauge oder Natronlauge).

c) Die Konzentration des Elektrolyten.

d) Die Temperatur.

Ueber den Einfluss der Konzentration ist in einem Worte alles gesagt: Je verdünnter die Lauge, um so schwächer ist die Ferratbildung. Bei Kalilauge 1:10 sind nur noch Spuren zu erhalten, ähnlich bei Natronlauge. Je konzentrierter die Lauge wird, um so besser geht die Ferratbildung. Es empfiehlt sich daher, mit Lösungen zu arbeiten, die 35 bis 50 % Alkali enthalten.

Um den Einfluss des verwendeten Eisens und den Unterschied im Gebrauche von Kalilauge und Natronlauge festzustellen, wurden quantitative Versuche ausgeführt, deren Ergebnis die Tabelle I zusammenfassend darstellt.

Zur Ermittlung des Ferratgehaltes der Laugen wurde die Lösung zunächst mit Schwefelsäure übersättigt, wobei das Ferrat unter Abgabe von Sauerstoff in Eisenoxydsulfat überging. Die saure Flüssigkeit wurde mit Kaliumpermanganat in der Wärme behandelt, um jede zufällige oxydable Verunreinigung zu beseitigen, darauf nach Storchs[1]) vortrefflicher Methode mit Hilfe blanker Kupferspiralen reduziert und, nachdem sie unter Luftabschluss erkaltet war, mit $^1/_{20}$ n. Kaliumpermanganat titriert. Zur Kontrolle wurden die austitrierten Lösungen erneut mit Kupferspiralen reduziert und abermals titriert, wobei sich durchgängig sehr befriedigende Uebereinstimmung ergab. Da die Storchsche Methode wenig bekannt ist, so will ich sie kurz beschreiben: Man bringt die eisenoxydsulfathaltige Flüssigkeit in einen Kolben, den sie zu $^2/_3$ erfüllt, und giebt eine sorgfältig gereinigte Kupferspirale so hinein, dass sie längs der Wände, mit ihren Enden nicht ganz zum Flüssigkeitsspiegel hinaufreichend, liegt. Man erhitzt dann mit Bunsenschem Ventil drei Stunden, lässt erkalten und entfernt die Spirale mit einem Glashaken, bevor man titriert. Ist die Lösung übertrieben stark schwefelsauer, so überzieht sich die Spirale mit einem schwärzlichen Belag, und die Reduktion ist dann unvollständig. Vermeidet man diesen Fehler, so ist die Methode genau und bequem, namentlich für kleine Eisenmengen, die in einem grossen Lösungsvolumen zu bestimmen sind, wie dies hier stets nötig war[1]).

1) Storch, Ber. der österr. Gesellsch. zur Förder. d. chem. Industrie, 1893, S. 9.

Die Bestimmung des Eisengehaltes erlaubt die Berechnung des Ferrates nur unter der Voraussetzung, dass die gesamte Eisenmenge in der Lösung in der Gestalt von eisensaurem Salz vorhanden ist. Sie würde zu irrigen Zahlen führen, wenn die Elektrolyse neben Ferrat auch Ferrit ergeben würde. Es wurde deshalb nach einer Methode gesucht, um den Ferratgehalt einer elektrolytisch bereiteten Lösung auf einem unabhängigen Wege zu kontrollieren. Ferratlösungen reagieren ähnlich wie Chlorkalklösungen mit Hydroperoxyd, indem Sauerstoff, Eisenhydroxyd und Wasser entstehen. Für die quantitative Bestimmung erwies sich aber die Umsetzung als unverwendbar, da die Resultate nach der Geschwindigkeit der Titration schwankten. Weiter wurde in Verfolgung eines gelegentlich von Bunsen[2]) ausgesprochenen Gedankens versucht, die Ferratlösung mit Jodkalium in der Weise zu bestimmen, dass nach Zusatz von Jodkalium zur ferrathaltigen Lauge angesäuert und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat ermittelt wurde. Die bekannten Schwierigkeiten, welche die jodometrische Bestimmung in eisenhaltigen Lösungen bietet, wurden bekämpft, indem nach Duflos[3]) die Ausscheidung des Jods in einer Druckflasche unter Erhitzen im Wasserbade vorgenommen wurde. Von der Brauchbarkeit dieses Verfahrens hatte ich mich zuvor in der Weise überzeugt, dass ich den bekannten Eisengehalt von reinen Eisenoxydsalzlösungen einerseits nach der Methode von Duflos, anderseits nach dem Destillationsverfahren (Methode Bunsen, Topf[4]), Stortenbecker[5]), bestimmte. Die Resultate waren übereinstimmend. Für die Ermittelung des Ferratgehaltes erwies sich die Methode trotzdem als ungeeignet.

1) Gelegentlich wurden nach der kolorimetrischen Methode von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 669, u. 1896, S. 3) Bestimmungen ausgeführt. Doch waren die zu ermittelnden Eisenmengen in allen wesentlichen Fällen gross genug, um bequem titrimetrisch bestimmt werden zu können.

2) Bunsen, Liebigs Ann. **86**, 285.

3) Fresenius, Quant. Analyse. 6. Auflage **1**, 485.

4) Topf, Zeitschrift f. analyt. Chemie **26**, 277.

5) Stortenbecker, Zeitschr. f. analyt. Chemie **29**, 272.



Die Zahlen, welche erhalten wurden, zeigten grosse Schwankungen und Fehler. Auch die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs, der bei Zerfall des Ferrats entsteht, sowie die Ferrattitration mit Natriumsulfit, welches Ferrat prompt zu Ferrit reduziert, wurde versucht. Es erschien indessen schliesslich am einfachsten, die Aufgabe auf einem anderen Wege zu lösen, nämlich bei den elektrolytischen Versuchen gleichzeitig die Sauerstoffausbeute durch direkte Messung zu ermitteln. Diese Bestimmung ist in ihrer Ausführung einfach und erlaubt, die aus dem Eisengehalte bezeichneten Ferratausbeuten ohne weiteres zu kontrollieren. Sie wurde nur bei den Versuchen ausgeführt, die der Ferratbildung in der Wärme gelten und in der Tabelle III enthalten sind. In der Kälte nämlich ist die Bildung von Ferrit als ausgeschlossen zu betrachten. Zunächst hat Rose gefunden, dass die elektrolytisch kalt bereiteten Ferratlösungen das Eisen durchaus in der Form des Ferrates enthielten, während Eisenhydroxyd nur in fester Form — durch Zerfall des Ferrates im Schosse der Lösung entstanden — auftrat. Sodann hat Haber gezeigt, dass die heiss aus Ferratlösungen bereiteten Ferritlösungen ihren Eisengehalt bald in Form des weissen, krystallisierten Natriumferrits absetzen, während nach meinen Beobachtungen die Ferratlösungen in der Kälte stets direkt zu festem Hydroxyd und Sauerstoff zerfallen. Danach musste erwartet werden, dass eine primäre Oxydation des anodischen Eisens zu Hydroxyd in der Kälte entweder das Auftreten des Hydroxydes oder das des Ferrites in fester Form veranlassen würde, während die Beobachtung niemals Hydroxyd oder festes Ferrit in der Ferratlösung ergab. In der Wärme hingegen erschien die elektrolytische Bildung einer Ferritlösung nach den Haberschen Versuchen über den Uebergang des Ferrates in gelöstes Ferrit wohl möglich.

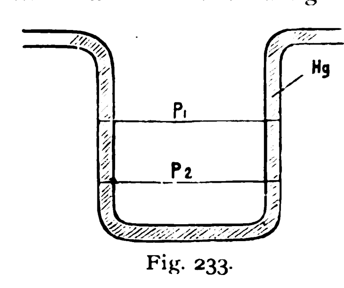


Fig. 233.

Es ist noch zu bemerken, dass die verwendete Alkalilauge, für sich allein angesäuert, dann mit überschüssigem Permanganat oxydiert, mit Kupferspiralen reduziert und nunmehr mit $^1/_{20}$ Permanganat titriert, einen kleinen Gehalt an Eisen aufwies. Dieser Gehalt ist von den gefundenen Werten stets in Abzug gebracht.

Die Versuche wurden in der Weise vorgenommen, dass je zwei Platten aus dem zu prüfenden Eisen in einen parallelepipedischen Glastrog (Aussenmaasse: Höhe 9 cm, Breite 9,2 cm, Dicke 3 cm) längs der Breitseiten eingetaucht und parallel geschaltet wurden. Die Platten massen $8{,}2 \times 8{,}4$ cm, waren mit Zuführungen aus dem Plattenmateriale versehen und lagen mit ihrer Rückseite an den Glaswänden des Troges an, welche von den Platten vollständig bedeckt wurden. Es wurde nun ein beiderseitig offenes Glasrohr **U**-förmig gebogen, so dass es, zwischen beiden Eisenplatten in den Trog gebracht, sowohl an dessen beiden vertikalen Schmalseiten, als auch an dem Boden möglichst überall anlag. Dieses Rohr (Fig. 233), war mit Quecksilber gefüllt. Durch die Rohrwände waren zwei parallele Platindrähte P_1 und P_2 hindurchgeschmolzen, so dass sie den Strom vom Quecksilber erhielten. Sie dienten als Kathoden. Die Versuchsdauer war immer gegen 48 Stunden, die Stromdichte nahezu 0,1 Amp/qdm. In dem Stromkreise befand sich ein Kupfervoltameter, dessen Kupferdrahtnetz-Kathode in ihren Dimensionen den Foersterschen Angaben [1]) entsprechend gewählt war. Die angewandte Lauge betrug 100 ccm. Bei Gusseisen und Stahl wurde die Eisenbestimmung in drei Teilen gemacht, indem das an den Platindrähten kathodisch gefällte Metall, das in der Lösung nach Herausheben der Elektroden als Ferrat vorhandene, und schliesslich jene Ferratmenge, die sich von den ausgehobenen Anodenplatten noch abspülen liess, gesondert ermittelt wurde. Bei Schmiedeeisen wurden die beiden letztgenannten Lösungen zusammen bestimmt, da die Ferratmengen zu geringfügig waren. Es versteht sich von selbst, dass das kathodisch gefällte Metall, ebenso wie das in der Lösung gefundene Eisen für die Bestimmung der Stromausbeute auf Ferrat umzurechnen ist, da es nur aus Ferrat entstanden sein kann. Die Summe der drei, bezw. zwei gefundenen Eisenwerte, verglichen mit den Angaben des im gleichen Strom-

1) Foerster, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 479.

kreise befindlichen Kupfervoltameters, ergab danach die Stromausbeute, welche in Prozenten der Theorie in der Tabelle ausgedrückt ist. — An der Kathode hatten sich 2 bis 15 % Eisen als Metall abgeschieden, 62 bis 74 % befanden sich im Elektrolyten, das übrige befand sich an den Eisenanoden als ziemlich festhaftende, aber abspülbare Ferratschicht. Bei Gusseisen in Kalilauge hatten sich im Elektrolyten Ferratkrystalle abgeschieden. Die Eisenanoden hatten, soweit sie in die Flüssigkeit eingetaucht waren, wie schon bemerkt, eine bläulich-schwarze Farbe angenommen, sie waren passiv geworden und konnten lange aufbewahrt werden, ohne zu rosten Untenstehende Tabelle I giebt eine Zusammenstellung der Resultate.

Der letzte Versuch Nr. 11 ist mit reinem Eisen, bereitet nach der Vorschrift von Hicks und O'Shea[1]), angestellt worden. Wie ersichtlich, lieferte er ein Ergebnis, das mit dem beim Schmiedeeisen ermittelten Werte nahe zusammenstimmt. Die Anordnung war bei diesem Versuche eine abweichende. Es diente nämlich eine kreisförmige Platinplatte von etwa 1 qdm Fläche zunächst zum Niederschlagen des Eisens nach der Vorschrift von Hicks und O'Shea, welches stark blättrig dabei aufwuchs. Diese Platinplatte wurde dann in einen Apparat, dem ähnlich, wie ihn Haber[1]) bei seiner Untersuchung über die Reduktion des Nitrobenzols benutzt und beschrieben hat, als Anode in *KOH*, spez. Gew. 1,514, verwendet. Als Kathode diente im ungeschiedenen Zellraum ein kreisförmig gebogener Platindraht.

Man sieht, dass die Tendenz zur Bildung der Eisensäure mit dem Kohlenstoffgehalte des Eisens zusammenhängt. Mit steigendem Kohlenstoffgehalte im Eisen steigen auch die Stromausbeuten.

Die Versuche erledigen auch die Frage nach dem Einflusse, den die Natur des Elektrolyten übt; sie zeigen, dass die Eisensäurebildung in Natronlauge ceteris paribus erheblich stärker ist, als in Kalilauge.

Was nun schliesslich den Einfluss der Temperatur angeht, so hatte Rose einen solchen bereits vermutet. Bei der leichten Zersetzlichkeit des Ferrates nahm er an, dass er in der Kälte bessere Ausbeuten als in der Wärme erhalten würde. Er arbeitete deshalb in einer Kältemischung. Diese Vermutung ist nun, wie Haber (l. c.) gezeigt hat, nicht zutreffend. Die Stromausbeute verbessert sich mit steigender Temperatur. Zur Ermittelung genauerer quantitativer Daten wurde die Versuchsanordnung in gleicher Weise gemacht, wie sie Haber (l. c.)

1) Hicks und O'Shea, The Electrician 1895, **35**, Nr. 910, S. 843; Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 406.

1) Haber, Zeitschr. f. phys. Chemie **32**, 208.

Tabelle I[1]).

Anoden-Material	Elektrolyt und spez. Gew. desselben	Stromdichte in Amp/qdm	Ampèrestunden	Theoretische Stromausbeute in g *Fe*	Wirkliche Stromausbeute in g *Fe*	Nutzeffekt in Prozenten der Theorie	Nummer des Versuches
Gusseisen	*NaOH* 1,510	0,09	5,442	1,891	0,953	50,39	1
„	*NaOH* 1,434	0,1	5,954	2,069	0,8842	42,73	2
„	*KOH* 1,514	0,1	5,954	2,069	0,7646	36,96	3
Stahl	*NaOH* 1,477	0,09	4,964	1,718	0,4774	27,78	4
„	*NaOH* 1,434	0,1	7,738	2,689	0,6594	24,56	5
„	*KOH* 1,514	0,08	5,328	1,851	0,2410	13,02	6
Schmiedeeisen	*NaOH* 1,434	0,12	5,370	1,866	0,2052	10,97	7
„	*NaOH* 1,477	0,11	4,964	1,718	0,2637	15,35	8
„	*NaOH* 1,477	0,11	5,316	1,847	0,2738	14,82	9
„	*KOH* 1,514	0,12	5,280	1,835	0,0419	2,28	10
Reines Eisen	*KOH* 1,514	0,12	4,984	1,717	0,0550	3,18	11

1) Ein Teil der Versuche ist von Haber (diese Zeitschrift 1900, S. 215, Tab. I) bereits in vorläufiger Ausrechnung mitgeteilt. Die vorliegende Tabelle enthält die genauen Zahlen.

beschrieben hat. In einer mattierten Platinschale, wie sie sonst zu elektrolytischen Arbeiten dient, wurde zunächst nach Classens Vorschrift aus einer Lösung, die 10 g Mohrsches Salz und 55 g Ammonoxalat im Liter enthielt, Eisen niedergeschlagen. Es wurden jeweils 50 ccm dieser Lösung genommen und mit einem Strome von 1 Ampère elektrolysiert, während die Lösung mehrfach erneut wurde. Es wurden dann immer 50 ccm Lauge in die Platinschale gegeben und mit einem Strome von etwa 2,2 Ampère unter Benutzung einer der üblichen (mattierten) Scheibenelektroden als Kathode elektrolysiert. Die Versuchsdauer in manchen Versuchen war zwei, in anderen zwölf Minuten. Die Strommenge wurde durch ein Kupfervoltameter gemessen. Die Ferratbestimmung erfolgte in der früher beschriebenen Weise.

Die Versuche wurden mit Natronlauge gemacht (spez. Gew. 1,477), die aus metallischem Natrium hergestellt war. Der sehr kleine Permanganattiter derselben wurde vorher festgestellt und berücksichtigt. Zum Vergleiche werden zwei Bestimmungen mit *KOH*, spez. Gew. 1,514, gemacht, um das Verhältnis der Natriumferratzur Kaliumferratausbeute auch unter diesen Verhältnissen festzustellen. Es zeigte sich die gleiche Ueberlegenheit der Natronlauge in der Fähigkeit, Ferrat zu bilden, wie bei den früheren Versuchen. Das Ergebnis der Versuche stellt die Tabelle II dar. Die mit *) bezeichneten Versuche sind unter Benutzung eines Knallgasvoltameters, statt des Kupfervoltameters, ausgeführt.

Die Tabelle zeigt ein regelmässiges Ansteigen der Ferratbildung mit der Temperatur. Die minimalen Ausbeuten in der Nähe von 0° steigern sich bis zu den fast quantitativen bei 70°. Ein Schlussversuch ist mit Natronlauge 1 : 10 angestellt. Er liefert, wie die Tabelle ergiebt, 14,13% Ausbeute.

Dazu ist zu bemerken, dass hier das an der Kathode abgeschiedene Eisen mehr als die Hälfte von dem in der Lösung verbliebenen Anteil betrug. Auch entfärben sich diese dünnen Ferratlösungen in der Hitze rasch. Es ist danach wohl zu verstehen, dass man die für die Ferratlösung charakteristische rote Färbung nur in minimalem Betrage auftreten sieht, wenn man zwei Minuten unter den Bedingungen des Schlussversuches der Tabelle elektrolysiert.

Tabelle II.

Temperatur Grad	Versuchsdauer	Elektrolyt und spez. Gew. desselben	Ampèrestunden	Theoretische Stromausbeute in g *Fe*	Wirkliche Stromausbeute in g *Fe*	Nutzeffekt in Prozenten der Theorie	Nummer des Versuches
1—10	2	*NaOH*, spez. Gew. 1,43	0,0679	0,0237	0,0002	0,83%	1*)
3—7	3	*NaOH*, spez. Gew. 1,477	0,1444	0,0502	0,0012	2,31 „	2
31—34	2,5	„ „ „	0,0967	0,0350	0,0054	15,56 „	3
32—33	2	„ „ „	0,0841	0,0292	0,0040	13,96 „	4
31—33	12	„ „ „	0,4573	0,1589	0,0259	16,26 „	5
30—32	12	„ „ „	0,4277	0,1486	0,0246	16,53 „	6
40—44	2	„ „ „	0,1166	0,0409	0,0199	49,02 „	7
67—70	2	„ „ „	0,0764	0,0266	0,0246	92,68 „	8
68—72	2	„ „ „	0,0760	0,0264	0,0237	90,94 „	9
68—70	2	*NaOH*, spez. Gew. 1,43	0,0702	0,0246	0,0223	90,65 „	10*)
68—72	2	*NaOH*, spez. Gew. 1,477	0,1144	0,0400	0,0378	95,10 „	11
74—77	2	*NaON*, spez. Gew. 1,43	0,0723	0,0254	0,0241	94,93 „	12*)
69—73	13	*NaOH*, spez. Gew. 1,477	0,4426	0,1538	0,1231	82,15 „	13
68—77	12	„ „ „	0,4227	0,1469	0,1283	87,26 „	14
68—76	12	*KOH*, spez. Gew. 1,514	0,3792	0,1317	0,0605	45,93 „	15
72	12	„ „ „	0,3856	0,1340	0,0615	45,91 „	16
72	12	*NaOH*, 1 : 10	0,4096	0,1424	0,0201	14,13 „	17

Während diese Resultate mit elektrolytisch niedergeschlagenem Eisen im wesentlichen die Ermittelungen bestätigen, die Haber früher angestellt und in dieser Zeitschrift beschrieben hat, dienten die folgenden Versuche der Aufgabe, zu entscheiden, inwieweit eine Bildung von Ferrit in der Hitze neben der Entstehung von Ferrat stattfindet. Es ist deutlich, dass, wenn sämtliches Eisen als Ferrat an der Anode in Lösung geht, die Ferratausbeute, die man aus dem Permanganattiter der angesäuerten und mit Kupfer reduzierten Lauge berechnet, mit der Sauerstoffausbeute, die der Versuch giebt, sich zu 100 % ergänzen muss. Geht hingegen das Eisen, teils als Ferrat und teils als Ferrit, in die Lösung, so muss diese Berechnungsweise zu Werten führen, die 100 % überschreiten, denn während sowohl die Bildung von einem Grammmolekül Ferrat (FeO_4Na_2), wie die von einem Grammmolekül Ferrit ($Fe_2O_4Na_2$) je $6F$ fordert, geht im letzteren Falle doppelt soviel Eisen als im ersteren in Lösung.

Zur Bestimmung der Sauerstoffausbeute wurde folgende Apparatur benutzt (Fig. 234). Die glockenförmige Elektrode nach Classen wurde in einen Trichter eingeschmolzen, der durch einen angeblasenen kapillaren Ansatz *b* mit dem Dreiweghahn einer Bunteschen Gasburette kommunizierte. Der Trichter wurde in die Schale *a* gesetzt und als Gegenelektrode ein Platindraht auf seiner Aussenfläche mit Glashäkchen befestigt. Es wurde nun zunächst die Classensche Eisenammonoxalatlösung in die Schale und in den Trichter gefüllt und auf der Glockenelektrode Eisen während mehrerer Stunden niedergeschlagen. Durch eine einfache Sauganordnung liess es sich leicht erreichen, dass der Trichter bis zur Abzweigung *b* stets mit dem Elektrolyten gefüllt blieb; darauf wurde das Ganze gereinigt, neu zusammengestellt, mit Natronlauge, spez. Gew. 1,477, beschickt und bei nahezu 70° die Elektrolyse ausgeführt. Der entstehende Sauerstoff wurde in die Burette durch Regulierung des Ablaufhahnes in kurzen Intervallen hinübergezogen und während des Versuches, wie am Schlusse desselben das Volumen abgelesen. Es versteht sich von selbst, dass nur die Schlussablesung einen genauen Absolutwert des Volumens giebt, weil man während des Versuches die Einstellung auf atmosphärischen Druck nicht vornehmen kann. Indessen sind die Werte der Sauerstoffausbeute zu verschiedenen Zeiten während des Versuches, die ohne Druckeinstellung gemessen sind, nicht merklich fehlerhaft, da die hängende Säule der Alkalilauge nur einen Minderdruck von 1 cm Quecksilber, entsprechend einem Volumenfehler von wenig mehr als 1 %, veranlasste. Die Bestimmung der Menge des in Lösung gehenden Eisens geschah bei den Versuchen in gewohnter Weise durch Feststellung des Permanganattiters. In der Tabelle III sind nun zunächst die Ergebnisse von fünf Versuchen mitgeteilt, die in dieser Weise angestellt sind. Die Stromdauer betrug bei denselben überall 20 Minuten.

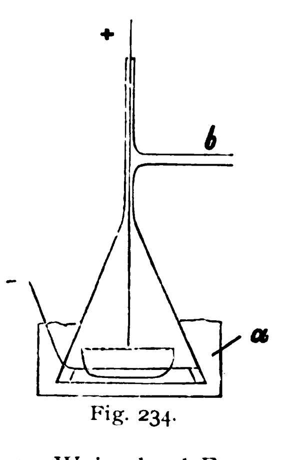


Fig. 234.

Der Anblick der Zahlen, welche die Ausbeutesummen darstellen, scheint zunächst für die Entstehung von Ferrit neben Ferrat zu sprechen, da die Beträge in allen Fällen in kleinerem oder grösserem Umfange über 100 % hinausgehen. Das Resultat stellt sich indessen anders dar, wenn man zwei notwendige Korrek-

Tabelle III.

Temperatur Grad	Angewandte Ampèrestunden	Theoretische Eisenmenge	Gefundene Eisenmenge	Nutzeffekt für Ferrat in Proz. der Theorie	Gefundener Sauerstoff in ccm, bezw. auf 0° und 760 mm	Nutzeffekt für Sauerstoff in Prozenten der Theorie	Summe der Nutzeffekte	Nummer
70	0,3083	0,1072	0,1081	100,90 %	11,29	17,55 %	118,45 %	1
73—78	0,2779	0,0965	0,0879	91,01 „	9,94	17,14 „	108,15 „	2
71—73	0,2293	0,0797	0,0736	92,34 „	10,33	21,58 „	113,92 „	3
71—80	0,2783	0,0967	0,0855	88,39 „	13,57	23,37 „	111,76 „	4
72	0,2977	0,1035	0,0951	91,97 „	15,23	24,53 „	116,50 „	5

turen berücksichtigt. Die eine derselben betrifft die Menge des entstehenden Sauerstoffes, die andere die des in Lösung gehenden Eisens. Die gefundene Sauerstoffmenge ist offenbar zu gross, denn die Ferratlösung erleidet bei den zwischen 70 bis 80° liegenden Versuchstemperaturen einen merklichen, wenn auch langsamen Zerfall in Ferrit und Sauerstoff. Dieser sekundär entstehende Sauerstoff mischt sich dem primär anodisch gebildeten bei und erhöht dessen Volumen. Der Einfluss dieser Erscheinung auf die Resultate der Versuche wurde in der Weise ermittelt, dass die Sauerstoffmenge bestimmt wurde, welche bei gleichbleibender Temperatur nach Beendigung der Elektrolyse in den folgenden zehn Minuten entstand.

Die Mengen des nachentwickelten Sauerstoffes waren bei den Versuchen der Reihe nach 3, 4,4, 2,0, 3,0, 3,6 ccm. Da sowohl der Ferratgehalt, als auch die Alkalität der Lösung, aus der er entstand, als auch die Temperatur bei allen Versuchen nahezu dieselbe war, so erscheint es zulässig, diese Einzelmessungen des nachentwickelten Sauerstoffes zu einem Mittelwerte zu vereinigen, und diesen zu vergleichen mit dem durchschnittlichen Volumen an Sauerstoff, das während der 20 Minuten dauernden Elektrolyse die Ferratbildung begleitete. Dieser Vergleich lehrte, dass die Nachentwickelung binnen 10 Minuten im Mittel 25,2% des während der 20 Minuten dauernden Elektrolyse entstandenen Sauerstoffes erreichte. Erwägt man nun weiter, dass während der Dauer der Elektrolyse die Ferratkonzentration von Null bis zu dem Endwerte anwächst, und dass die Zersetzlichkeit der Ferrats in der Wärme mit der wachsenden Konzentration desselben steigt, so scheint es naheliegend, zu schliessen, dass von dem während des Versuches entbundenen Sauerstoffe das binnen 10 Minuten nach Versuchsschluss nachentwickelte Volumen zu kürzen ist, um einen möglichst richtigen Wert für die primäre elektrochemische Sauerstoffentwickelung zu erhalten. Mit anderen Worten ausgedrückt, kommt diese Berechnungsweise darauf hinaus, dass der durch Zerfall des Ferrates in der Zeiteinheit sekundär entstehende Sauerstoff bei Beginn des Versuches in der ferratfreien Lösung gleich Null gesetzt und angenommen wird, dass diese Grösse im Fortgang der Elektrolyse proportional der Zeit bis zu dem Werte wächst, welchen die Ferratlösung im Durchschnitte am Versuchsschlusse beobachten lässt.

Die weitere Korrektur betrifft das Verhalten des Eisens gegen eisensaures Alkali. Während der Angriff, den das Eisen durch die konzentrierte Alkalilauge bei 70° erfährt, ein sehr geringfügiger ist, gehen immerhin schon merkbare Beträge in Lösung, wenn die mit Eisen bei 70 bis 80° in Berührung stehende Lauge Ferrat enthält. Die Reaktion, für welche die Gleichung $Fe + FeO_4Na_2 = Fe_2O_4Na_2$ anzunehmen sein dürfte, ist allerdings ungemein langsam, so dass grössere Eisenmengen durch sie der Lösung nicht zugeführt werden. Bei den vorliegenden Versuchen ist dies zu berücksichtigen, denn hier blieb, während die Nachentwickelung des Sauerstoffes beobachtet wurde, die ferrathaltige Lösung in Kontakt mit dem Eisen. Durch Vergleichsversuche ergab es sich, dass binnen 10 Minuten bei einer Temperatur von 70° C. 7,5 mg Eisen von einer Ferratlösung gelöst werden. Das Eisen wurde bei diesem Versuch schwach, aber merklich passiv. Es zeigte danach eine grauschwarze Farbe, und an den Stellen, wo es stärker erwärmt worden war, die Nobilischen Farbenringe. Durch Berücksichtigung beider Korrekturen gelangt man zu folgenden Zahlen, die in Tabelle IV zusammengestellt sind.

Tabelle IV.

Korrigierte Eisenmenge	Wirklicher Nutzeffekt für Ferrat in Prozenten der Theorie	Primär elektrochemisch entstandener Sauerstoff	Nutzeffekt für Sauerstoff in Prozenten der Theorie	Summe der Nutzeffekte	Nummer
0,1006	93,90%	11,3 — 2,8 = 8,5	13,13%	107,03	1
0,0804	83,04 „	10 — 2,2 = 7,8	12,85 „	95,89	2
0,0661	84,89 „	10,3 — 2,5 = 7,8	16,03 „	100,92	3
0,0782	80,85 „	13,6 — 3,5 = 10,1	16,26 „	97,11	4
0,0876	84,74 „	15,2 — 3,8 = 11,4	18,40 „	103,14	5

Die Ausbeutesummen von Sauerstoff und Ferrat liegen nun so dicht bei 100%, dass man die primäre elektrochemische Bildung einer nennenswerten Ferritmenge für ausgeschlossen halten darf.

Dadurch wird das Versuchsbild rücksichtlich des Einflusses der Temperatur vollständig. Dasselbe darf dahin zusammengefasst werden:

Bei allen Temperaturen zwischen 0 und 70° entsteht an der Anode nur Ferrat und Sauerstoff.

Die Ferratausbeute erreicht ihren Höchstpunkt gegen 70°. Sie ist bei dieser Temperatur in den ersten Momenten der Elektrolyse von ganz geringer Sauerstoffentwickelung begleitet. Die relative Sauerstoffmenge wächst mit dem Fortgange der Elektrolyse, so dass man bei einer Versuchsdauer von 2 Minuten einige 90%, bei einer Versuchsdauer von 20 Minuten einige 80% der Theorie an Ferrat erhält.

Die in der Hitze bereitete Ferratlösung erleidet einen langsamen Zerfall, der es mit sich bringt, dass neben Ferrat sich etwas Ferrit in der Endlösung befindet.

Der Umstand, dass der Zerfall bei weiterer Temperaturerhöhung sich rasch beschleunigt, macht es nicht ratsam, wesentlich über 70° bei der Elektrolyse hinauszugehen.

Die eigentümlichen Verhältnisse der elektrochemischen Ferratbildung bieten neben dem chemischen auch ein physikalisches Interesse. Die Erscheinung, dass Schmiedeeisen und Stahl der Anregung bedürfen, um dauernd Ferrat zu liefern, muss ebenso wie der begünstigende Einfluss der Temperatur auf die Ferratbildung aus galvanisch niedergeschlagenem Eisen ein physikalisches Korrelat in den Potentialverhältnissen finden[1]).

Man hat es hier mit einem besonders komplizierten System zu thun, denn, von den Oxyduloxyden abgesehen, sind nicht weniger als sechs Vorgänge in Betracht zu ziehen, welche bei dem Angriffe des Eisens und der Bildung des Ferrates ins Spiel kommen können und die Potentialverhältnisse bestimmen. Die analoge Betrachtung ist kürzlich von Luther[2]) am Chrom angestellt worden, sie lässt sich leicht auf das Eisen übertragen. Die Vorgänge

Fe → alkalische Oxydullösung,
Fe → Ferritlösung,
Fe → Ferratlösung,
Ferrit → Ferrat,
Oxydul → Ferrit,
Oxydul → Ferrat

sind möglich, und einem jeden gehört ein besonderes Potential zu. Die Gesetzmässigkeit, welche den Zusammenhang dieser Potentiale untereinander theoretisch bestimmt, ist von Luther aus dem zweiten Hauptsatze in allgemeiner Form abgeleitet worden. Um diese Betrachtung für den vorliegenden Fall vollständig nutzbar zu machen, reicht das ermittelte experimentelle Material noch nicht aus. Immerhin lassen sich eine Reihe von Thatsachen bereits feststellen. Fassen wir zunächst nur den Oxydationsvorgang Eisen → Ferrit → Ferrat ins Auge, so haben wir hier drei Vorgänge vor uns, welche in umkehrbarer Weise miteinander verknüpft sind, denn man kann zunächst das Eisen zu Hydroxyd oxydieren, dieses elektrochemisch, wie Haber gezeigt hat, als gelöstes Ferrit in Ferrat verwandeln und schliesslich das Ferrat wieder kathodisch zu Eisen reduzieren. Aehnlich lässt sich Eisen elektrochemisch zunächst in Ferrat verwandeln, das weiter in Sauerstoff und Eisenhydroxyd übergeht, und das Eisenhydroxyd kann wieder zu Eisen reduziert werden. Bei dieser Art des Zusammenhanges folgt in Konsequenz der Darlegungen von Luther, und analog den Ausführungen von Haber[1]) über die Wasserstoffsuperoxydpotentiale, dass das Potential Eisen → Ferrat in der Mitte liegen muss zwischen den Potentialen Eisen → Ferrit, Ferrit → Ferrat, vorausgesetzt, dass die wirksamen Stoffe die Einheitskonzentrationen haben. Von diesen Potentialen ist nun das zuletzt genannte einfach zu messen. Die Kraft des Elementes

$$Hg \left| \begin{matrix} HgCl \\ {}^1/_{10} KCl \end{matrix} : NaOH \; \begin{matrix} \text{Ferrit} \\ \text{Ferrat} \end{matrix} \right| \begin{matrix} \text{Unangreifbare} \\ \text{Elektrode} \end{matrix}$$

beträgt 0,17 Volt (Platinelektrode positiv). Mit Vernachlässigung des Potentialsprunges an der Berührungsstelle der Lösungen ergiebt sich für das Potential Ferrit → Ferrat der Wert — 0,78 Volt (in Ostwaldscher Bezeichnungsweise). Der Wert wurde mehrfach bestimmt, indem eine zu Ferrit verkochte Ferratlösung zunächst mit schwachem Strome in einer mattierten Platinschale elektrolysiert wurde, die Elektrolyse nach beginnender Ferratbildung unterbrochen und nun das Potential der Schale gegen die Decinormalelektrode bestimmt wurde. Die Natron-

1) Den Gedankengang der Ausführungen der folgenden Abschnitte verdanke ich Herrn Professor Haber.

2) Luther, Zeitschr. f. phys. Chemie **36**, 388 (1901); siehe auch Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 488 und **30**, 661.

1) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441.

lauge hatte das spezifische Gewicht 1,477, und die Temperatur bei der Messung wurde variiert von Zimmertemperatur bis zu 82°. Die Konzentration des Ferrits und Ferrats blieben allerdings unbestimmt, doch ist jedenfalls dadurch kein grösserer Fehler bedingt, da die verschiedenen Messungen bei willkürlichen Ferrat- und Ferritgehalten alle in den Grenzen von 0,81 bis 0,77 Volt liegen. Das Potential derselben Natronlauge gegen Eisen liegt bei einem sehr viel tieferen Werte. Derselbe wurde zu +0,6 Volt bestimmt, und der gleiche Wert wurde beobachtet, wenn frisch eingeätzter Stahl bei Zimmertemperatur oder auch bei 90° in eine gelbliche Ferritlösung gesenkt wurde. Das Potential einer grünlichen, eisenoxydulhaltigen Ferritlösung, die nach Habers Angaben (l. c.) bereitet wurde, indem galvanisch gefälltes Eisen mit Natronlauge von 150° behandelt und die in der Kälte krystallisierende Masse ein wenig mit Wasser verdünnt wurde, zeigte sich gegen eine Eisen-, wie gegen eine Platinelektrode nahezu bei dem gleichen Werte. Es lag nämlich bei +0,61, bezw. +0,65 Volt. Das Eisen ist bei diesem Potentiale ersichtlich ein wasserzersetzendes Metall, denn das Wasserstoffpotential liegt in dem konzentrierten Alkali darüber, nämlich bei +0,54 Volt[1]. Es vermag indessen gegen Ferritlösung auch ein anderes Potential zu zeigen, nämlich +0,2 Volt (in Ostwaldscher Bezeichnungsweise, das Vorzeichen bezieht sich auf die Lösung), und dies ist vielleicht der Wert, welcher dem passiven Metalle eigentümlich ist. Ich bin dem indessen nicht näher nachgegangen.

Das Potential des Eisens in Ferratlösung zeigte sehr merkwürdige Verhältnisse. Die Theorie verlangte, dass der Wert für das Potential Eisen → Ferrat unter dem Werte Ferrit → Ferrat, und über dem Werte Eisen → Ferrit liegt, denn wie in dieser Arbeit mitgeteilt wurde, vermögen Ferrat und Eisen miteinander unter Ferritbildung zu reagieren. Denken wir uns ein galvanisches Element

$$\text{Eisen} \mid \text{Ferrit} : \frac{\text{Ferrit}}{\text{Ferrat}} \;\Big|\; \begin{array}{c}\text{Unangreifbare}\\ \text{Elektrode,}\end{array}$$
$$\longrightarrow$$

[1] Man vergl. Wilsmore und Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 36, 91.

so muss der positive Strom innerhalb desselben im Pfeilsinne fliessen, indem Ferrit an beiden Polen entsteht und Ferrat und Eisen verschwinden. Dann aber muss das Eisen der negative, die unangreifbare Elektrode der positive Pol der Zelle sein. Das Potential Ferrit → Ferrat muss also hoch, das Potential Eisen → Ferrit also tief liegen, während, wie schon früher auseinander gesetzt wurde, das Potential Eisen → Ferrat in der Mitte steht. Nun findet man in der That das Potential Eisen → Ferrat stets tiefer als das Potential Ferrit → Ferrat, während aber eine Platinelektrode in Ferrit → Ferratlösung von der Temperatur ziemlich wenig beeinflusst bei −0,78 Volt (in Ostwaldscher Bezeichnungsweise) einsteht, zeigt sich das Potential des Eisens in Ferrat von der Temperatur im höchsten Maasse abhängig. In der Kälte rückt es dem Potentiale Ferrit → Ferrat bis auf einen kleinen Abstand nahe, in der Wärme bei 70° steht es weit davon ab. Beobachtet wurde an Eisen, das zur Ferratbildung gedient hatte und passiv geworden war, bei gewöhnlicher Temperatur der Wert −0,68 Volt, während mit steigender Temperatur die Zahlen kleiner werden und bei 70° −0,49 Volt, einmal sogar −0,34 Volt erreichten. Das Eisen in der Ferratlösung wird also mit steigender Temperatur immer unedler. In welchem Umfange dieser Gang im einzelnen von der chemischen Natur und von dem Zustande der Eisenoberfläche abhängt, ist noch zu ermitteln, aber es ist deutlich, dass dieses Unedlerwerden des Eisens in der Wärme und die Verbesserung der Stromausbeute in der Wärme auf das innigste zusammenhängen. Besonders einleuchtend wird dies im Hinblick auf die Beziehungen des Potentiales Eisen → Ferrat zum Potentiale Sauerstoff → Hydroxyl-Ionen. Das Potential Sauerstoff → Hydroxyl-Ionen liegt bei −0,6 Volt, ist also um 0,18 Volt kathodischer als das Potential Ferrit → Ferrat. Es entspricht das der Thatsache, dass Ferrat freiwillig in Ferrit und Sauerstoff zerfällt. Wenn Sauerstoff bei diesem Gleichgewichtspotentiale im Fortgange der Elektrolyse in Blasenform entweichen würde, so erhielte man in der Kälte überhaupt kein Ferrat, da das Potential Eisen → Eisensäure, wie die Beobachtung lehrt, fast zwei Zehntel Volt in der Kälte anodischer ist. Würde der Sauerstoff an Eisen

eine ähnliche grosse Ueberspannung erleiden, wie etwa am blanken Platin, wo dieselbe 0,6 Volt beträgt, so liesse sich jedenfalls auch in der Kälte mit kräftigen Strömen Ferrat in guter Ausbeute erhalten. Die Beobachtungen lehren, dass keines von den beiden Extremen erfüllt ist. Wenn man eine schmiedeeiserne Elektrode oder eine Stahlanode in Natronlauge vom spez. Gew. 1,477 auf das Potential —0,6 Volt (in Ostwaldscher Ausdrucksweise) polarisiert[1]), so ist die Stromstärke noch eine sehr kleine. Steigert man die Stromstärke schrittweise weiter, so verlangsamt sich der Anstieg des Anodenpotentiales mehr und mehr, und wenn dasselbe —0,88 bis —0,92 Volt erreicht hat, dann nimmt man bei stark gewachsenem Strome sehr deutlich Ferratbildung und gleichzeitig Sauerstoffbildung wahr. In diesem Spielraume von —0,6 bis 0,88, resp. 0,92 Volt einen Punkt zu finden, bei welchem Ferratbildung ohne Sauerstoffentwickelung, oder Sauerstoffbildung ohne Ferratbildung eintritt, habe ich nicht vermocht.

Das Potential von —0,9 Volt, auf welches man an den Anoden immer zu rechnen haben wird, wenn man in der Kälte mit schwachen, in der Wärme mit hohen Stromdichten arbeitet, liegt, wie man weiter sieht, über dem Potential Ferrit → Ferrat. Es ist danach durchaus verständlich, dass die chemische Untersuchung nur Ferrat- und Sauerstoffbildung, aber keine Ferritbildung als elektrochemisches Ergebnis erkennen lässt, denn der Potentialsprung an der Anode reicht ja aus, um Ferrit in Ferrat übergehen zu lassen. Zum Belege dessen wurde noch festgestellt, dass in einer Platinschale in der Wärme eine Ferritlösung langsam in Ferrat überging, als sie auf —0,9 Volt anodisch polarisiert wurde.

In der Kälte setzt, nach den Beobachtungen zu schliessen, die Ferratbildung und die Sauerstoffentwickelung gleichzeitig ein, und beide erreichen beim Anodenpotential von 0,9 Volt[2]) einen Umfang, bei dem sie in kurzer Beobachtungszeit wahrnehmbar werden. Dieses gilt bei Zimmertemperatur. Wird das Ferrat bildende Eisen durch die Temperatursteigerung auf 70° um mehrere Zehntel Volt unendler, so ist danach recht erklärlich, dass die Eisensäurebildung die in den Stromausbeutezahlen zur Geltung kommende Begünstigung gegen die Sauerstoffbildung erfährt.

1) Die Messung erfolgte nach der Fuchsschen Methode unter Benutzung der Lugginschen Kapillare, wie dies Haber (Zeitschr. f. phys. Chemie **32**, 208) beschrieben hat.

2) Es ist hier an das eingangs mitgeteilte Resultat Poggendorfs zu erinnern, der angiebt, dass die Kette Platin | Salpetersäure : Kalilauge | Eisen nicht wesentlich davon beeinflusst wird, ob Eisensäure entsteht oder nicht. Es liegt das offenbar daran, dass das Potential des passiven Eisens gegen kalte Ferratlösung und das des Sauerstoffes gegen Alkali so sehr zusammenliegen, und dass die Ferrat bildenden, wie die nicht Ferrat bildenden Elektroden sich in ähnlicher Weise anodisch polarisieren.

Zusammenfassung.

In Bestätigung und Ergänzung der Haberschen Ausführungen über die elektrochemische Ferratbildung ergab sich:

1. Jedes Eisen liefert bei anodischer Polarisation in konzentrierten Alkalilaugen Ferrat, Gusseisen am leichtesten, schwieriger Stahl, am schwierigsten Schmiedeeisen;

2. Schmiedeeisen oder Stahlstücke, welche zunächst kein Ferrat liefern, kann man dazu anregen, indem man sie entweder in Intervallen von einigen Sekunden abwechselnd anodisch und kathodisch polarisiert, oder lange Zeit hindurch einer schwachen anodischen Polarisation in starkem Alkali unterwirft;

3. Eisen, das zur Ferratentwickelung gedient hat, nimmt eine dunkle Farbe an, ist passiv und ist sehr widerstandsfähig gegen Verrostung. Die Stromausbeuten an Ferrat stellen sich in Natronlauge günstiger als in Kalilauge. Sie sind um so besser, je konzentrierter der Elektrolyt ist;

4. bei einer Stromdichte von 0,1 Ampère pro Quadratdecimeter liefert in Natronlauge: Gusseisen gegen 47 %, Stahl gegen 26 %, Schmiedeeisen gegen 14 %, in Kalilauge: Gusseisen gegen 37 %, Stahl gegen 13 %, Schmiedeeisen gegen 2 % Stromausbeute;

5. die Erhöhung der Temperatur begünstigt die Ferratausbeute. Galvanisch gefälltes Eisen liefert in einer Classenschen Platinschale bei 0° ein Minimum, bei 30° gegen 16 %, bei 70° gegen 80 bis 100 % Ferratausbeute;

6. die Ferratausbeute und die Sauerstoffausbeute ergänzen sich zu 100 %. Ferrit wird dabei nicht primär elektrochemisch gebildet;

7. das Potential Ferrit → Ferrat liegt bei — 0,78 Volt. Das Potential von konzentrierter Alkalilauge gegen aktives Eisen bei etwa + 0,6 Volt. Beide Werte lässt die Erwärmung von Zimmertemperatur auf etwa 70° ziemlich ungeändert.

Das Potential des passiven Eisens, welches zur Ferratbildung gedient hat, gegen Ferratlösung liegt bei niedriger Temperatur nahe beim Potentiale Ferrit → Ferrat, bei höherer Temperatur (70°) zeigt es sich um mehrere Zehntel Volt nach der kathodischen Seite verschoben. Dieses Unedlerwerden des Eisens in Ferratlösung beim Erwärmen erklärt die Verbesserung der Stromausbeute an Ferrat in der Wärme.

Diese Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Haber ausgeführt. Diesem, sowie dem Institutsdirektor Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. H. Bunte bin ich zu grossem Danke verpflichtet für die wohlwollende Förderung meiner Studien, ersterem insbesondere noch für seine nachdrückliche Hilfe bei der experimentellen Ausführung der Versuche und bei der Bearbeitung der Resultate, und ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle meinem Danke Ausdruck zu geben.

ANHANG: ÜBER DIE FERRITLÖSUNGEN.

Von *F. Haber*.



Vor einigen Monaten habe ich die Entstehung der Ferritlösungen aus den Ferratlösungen durch Aufkochen, ihre Rückverwandlung in Ferratlösungen durch den elektrischen Strom, ihre Fähigkeit, beim Stehen alles Eisen in Form einer weissen, äusserst leicht hydrolysierbaren Eisenhydroxydnatronverbindung auskrystallisieren zu lassen und anderes mehr in dieser Zeitschrift[1]) beschrieben.

Die analytischen Daten, welche beweisen, dass die Lösungen, welche beim Verkochen des Natriumferrates in Natronlauge entstehen, das Eisen als Sesquioxyd gelöst enthalten, dass es also Ferritlösungen sind, habe ich nur gestreift. Ich will sie in aller Kürze hier mitteilen, damit die Angaben über diese Verhältnisse möglichst im Zusammenhang zur Darstellung kommen.

Da die in Rede stehenden Lösungen aus den Ferratlösungen beim Verkochen unter Sauerstoffabgabe entstehen, so können sie das Eisen nur in einer Oxydstufe enthalten, welche sauerstoffärmer als die Eisensäure ist. Auf der anderen Seite können sie das Eisen nicht in einer niedrigeren Oxydationsstufe enthalten als in derjenigen des Sesquioxydes. Dies folgt, von anderen naheliegenden Gründen abgesehen, aus folgenden Thatsachen. Bereitet man in der von mir (l. c.) ausgegebenen Weise eine oxydulhaltige Auflösung des Eisens in konzentrierter Natronlauge, so giebt diese mit ausgekochtem Wasser nicht einen Niederschlag von Ferrihydroxyd, sondern eine oxydulhaltige Fällung, wie ich schon früher des näheren mitgeteilt habe. Dagegen liefern die verkochten Ferratlösungen einen reinen Hydroxydniederschlag mit Wasser. Trägt man die verkochte Ferratlösung in gefrorne überschüssige Schwefelsäure vorsichtig ein, so dass die Temperatur nicht über 5° C. steigt, und versetzt danach die Flüssigkeit mit wenigen Zehntelkubikcentimetern $^1/_{20}$ n. Permanganat, so bleibt sie dauernd rot. Dieser letztere Versuch lehrt zugleich, dass die verkochten Ferratlösungen kein Alkalisuperoxyd enthalten.

Zu ermitteln war danach lediglich, ob sie Eisenhydroxyd oder etwa eine Verbindung Fe_2O_4 oder Fe_2O_5 enthielten.

Man kann das nicht ohne weiteres durch die qualitative Beobachtung erledigen, ob die verkochten Lösungen mit oder ohne Gasentbindung (Sauerstoff) beim Verdünnen mit Wasser Ferrihydroyd absetzen. Verdünnt man nämlich mit unausgekochtem Wasser, so ruft die Verdünnungswärme der konzentrierten Natronlauge vorübergehende Temperatursteigerung hervor, die zufolge dem Gehalt der Flüssigkeit an absorbiertem Gas Gasblasen entstehen lässt. Arbeitet man aber mit gasfreien, ausgekochten Lösungen, so kann die relativ kleine Sauerstoff-

---

1) Band 7, S. 215.



menge, welche dem Uebergang von einer Verbindung FeO_2 in Fe_2O_3 entsprechen würde, der Beobachtung unter Umständen völlig entgehen, weil der Sauerstoff in der grossen Flüssigkeitsmasse gelöst bleibt. Immerhin war es nach qualitativen Beobachtungen wenigstens wahrscheinlich, dass nur Ferrit und keine höhere Oxydationsstufe des Eisens in der verkochten Lösung vorhanden ist. Zur Sicherstellung bedurfte es aber quantitativer Bestimmungen.

Es ist nicht eben leicht, quantitativ zu ermitteln, ob 50 mg Eisen, welche in 100 ccm 40 prozentiger Natronlauge gelöst sind, als Sesquioxyd oder in Gestalt einer höheren Oxydationsstufe gebunden sind. Ich habe zunächst versucht, die Lösung in einem vollständig sauerstofffreien Wasserstoffstrom [1]) mit völlig luftfreiem Wasser so zu verdünnen, dass alles Eisen als Hydroxyd ausfiel. Entwickelte sich bei diesem Zerfall Sauerstoff, so wurde derselbe von dem Wasserstoff mit fortgeführt. Wurde der Wasserstoff mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, danach über Platinasbest geleitet, der auf 440° erhitzt war und schliesslich durch gewogene Absorptionsapparate mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd geführt, so mussten diese an Gewicht zunehmen, und diese Gewichtszunahme multipliziert mit $^8/_9$ ($H_2O : O = 9 : 8$) ergab den entstandenen Sauerstoff. Diese Arbeitsweise, die methodisch dem Wege recht ähnlich ist, welchen ich früher mit Erfolg zur Ermittlung der kleinen Anteile an brennbarem Gas in Gasmotorenabgasen beschritten habe [2]), erwies sich im vorliegenden Falle nicht genau genug. Eine reine Ferritlösung dürfte dabei keinen Sauerstoff und folglich nach dem Erhitzen des Wasserstoffes kein Wasser liefern. Aber die grossen Flüssigkeitsvolumina, welche sich nicht vermeiden liessen, führten zu Fehlern. Die Zahlen lehrten unzweifelhaft, dass eine höhere Oxydationsstufe als FeO_2 nicht vorhanden war, aber die Entscheidung zwischen Fe_2O_3 und FeO_2 wurde nicht scharf erbracht.

1) Man erhält einen solchen, indem man das Wasserstoffgas durch ein Röhrchen mit Platinasbest führt, welches im Dampfe siedenden Schwefels hängt.

2) Haber, Ueber Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. (Habilitationsschrift.) München 1896. R. Oldenbourg.

Der Versuch, gasförmige schweflige Säure unter Luftabschluss in die verkochte Lösung zu leiten, anzusäuern und zu ermitteln, ob die entstehende Menge Sulfat der Reaktionsgleichung

$$Fe_2O_3 + Na_2SO_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

entsprach oder darüber hinausging, wie es bei Gegenwart von Eisen in der Oxydationsstufe FeO_2 der Fall sein musste, verlief ebenfalls unbefriedigend. Die Empfindlichkeit des Sulfits gegen Sauerstoff in starkem Alkali ist zu gross, die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Schwefelsäure in Gegenwart von viel Kochsalz zu klein [1]).

Dagegen ergab der dritte Weg ein eindeutiges Resultat. Ein grösseres Volumen verkochter Ferratlösung wurde geteilt. Der eine Teil diente zur Ermittelung des Eisengehaltes, der andere wurde in einer Stickstoffatmosphäre mit 50 ccm $^1/_{30}$ n. Zinnchlorürlösung versetzt, angesäuert und danach der Zinnchlorür-Ueberschuss mit Jod zurückgemessen. Aus dem Zinnchlorürverbrauch berechnete sich leicht diejenige Menge an Sauerstoff, welche das Eisen in der Lösung über das Oxydul hinaus gebunden enthielt. Es ist dies offenbar für die Verbindung Fe_2O_3 ein halbes Atom auf ein Atom Eisen, für die Verbindung FeO_2 ein ganzes Atom. Eine Schwierigkeit bei dieser Methode bestand in der Neigung des Zinnoxydulnatrons, in dem höchst konzentrierten Alkali in Zinn und Stannat auseinanderzufallen. Man verbraucht, wenn dies eintritt, naturgemäss nach dem Ansäuern zu wenig Jod zum Zurücktitrieren. Niedrige Temperatur und schnelles Vorgehen halfen diese Fehlerquelle vermeiden.

Die Ergebnisse einiger Versuche waren:

In ccm Ferritlösung wurde gefunden	Sauerstoff mg	Eisen mg	Atomverhältnis $Fe : O$
130	12,88	79,78	1 : 0,565
120	11,57	70,83	1 : 0,578
50	7,07	42,31	1 : 0,585.

Der Sesquioxydstufe des Eisens entspricht das Verhältnis 1 : 0,5. Rechnet man nicht nur denjenigen Sauerstoff, welchen das Eisen über das Oxydul hinaus enthält, sondern den gesamten Sauerstoff der in Eisen gefunden ist, so

1) Man vergl. Fresenius und Hintz, Zeitschr. f. anal. Chemie **35**, 170.



verlangt die Formel Fe_2O_3 $1 Fe : 1,5 O$, während die Beobachtung 1 : 1,565, bezw. 1,578, bezw. 1,585 liefert. Der geringe Betrag, um welchen die beobachtete die theoretische Zahl übertrifft, erklärt sich aus einem Luftgehalt der zum Neutralisieren benutzten Salzsäure. Ein blinder Versuch ergab z. B. in 50 ccm reiner 40prozentigen Aetznatronlauge, die sorgfältig ausgekocht war, aus diesem Grunde 1,4 mg scheinbar gebundenen Sauerstoffes.

Diese quantitativen Daten machen es gewiss, dass das Eisen in den verkochten Ferratlösungen als Ferrit vorhanden ist.

Ich versäume nicht, schliesslich die Analogie zwischen Ferritlösungen und Aluminatlösungen hervorzuheben. In jenen tritt $Fe(OH)_3$, in diesen $Al(OH)_3$ als Säure auf. Eisenhydroxyd zeigt den Charakter einer schwachen Säure, demzufolge hydrolysiert sich das gelöste Ferrit beim starken Verdünnen binnen wenigen Minuten nahezu quantitativ, und das kolloidale Hydroxyd fällt aus. Gelöstes Thonerdenatron hydrolysiert sich in geringerem Betrage beim Verdünnen, die Abscheidung der Thonerde erfolgt weder so vollständig noch so rasch wie beim Eisen.

Aber immerhin ist die Fähigkeit, beim Verdünnen unter Thonerdeabscheidung sich hydrolytisch zu spalten, bei den Aluminatlösungen, wenn sie reich an Thonerde sind, sehr ausgeprägt. Ja es beruht darauf das wichtige Bayersche Verfahren der Thonerdedarstellung, welches die British Aluminium Co. in Foyers verwendet und das ich kürzlich an anderer Stelle beschrieben habe [1]). Der Unterschied in der hydrolytischen Spaltbarkeit ist ein so erheblicher, dass man in der analytischen Chemie bekanntlich Eisen und Aluminium auf Grund dieses Verhaltens trennt. Schmilzt man die Hydroxyde mit Aetznatron und löst in Wasser, so bleibt kein Eisen in der Lösung, wohl aber die gesamte Thonerde, weil die Verdünnung durch das Wasser zureicht, das Ferrit an analytischer Säure völlig zu hydrolysieren, während die Gegenwart des Alkaliüberschusses das Aluminat ungespalten bestehen lässt. Aber das Ferrit geht mit in Lösung, wenn man die Schmelze statt mit Wasser, mit starker Natronlauge behandelt, und das Aluminat ist nicht in der verdünnten Lösung beständig, wenn der Alkaliüberschuss fehlt, der die Hydrolyse hemmt.

Ueber das Eisenoxydnatron, welches aus der konzentrierten alkalischen Lösung des Ferrits krystallisiert, und dessen charakteristische Eigenschaften ich in dieser Zeitschrift bereits beschrieben habe, gedenke ich später genauer zu berichten.

Karlsruhe, 17. April 1901.

(Eingegangen: 18. April.)

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 215.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ein Modell zur Ionenbewegung. F. Kohlrausch. Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 559 bis 560 (1900). Die Ionen werden durch Klötzchen dargestellt, die an Fäden hängen. Die Fäden sind um konzentrisch bewegliche Scheiben von verschiedenem Durchmesser geschlungen, so dass Drehung der Scheiben die Klötzchen hebt oder senkt. Die Durchmesser der Scheiben sind so abgepasst, dass die gleichzeitige Hebung oder Senkung der Klötzchen nach Maassgabe ihrer Beweglichkeit erfolgt. Figur und Beschreibung findet sich im Jahrbuch für Elektrochemie 7, 13. H. D.

Ein Modell zur Ionenbewegung. W. L. Miller und F. B. Kenrick. Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 440—442 (1900). Die die Ionen darstellenden Papierläppchen hängen über zwei parallel horizontal gespannten Fäden, die so an einem Rollensystem mit Scheiben von verschiedenem Durchmesser befestigt sind, dass Drehung der Rollen die einen Ionen nach rechts, die anderen nach links wandern lässt, und zwar mit der ihrer Wanderungsgeschwindigkeit entsprechenden Schnelligkeit. Die Fäden laufen über zwei Glasstäbe und sind an ihrem freien Ende mit Gewichten beschwert. Figur s. Jahrb. f. Elektrochemie 7, 14. H. D.

Die Dissociationskraft verschiedener Lösungsmittel. Eine Uebersicht. H. C. Jones. Am. Chem. Journ. **25**, 232—249 (1901). Verf. giebt eine, wenn auch nicht erschöpfende, so doch für den Zweck, der mit dem Referat verfolgt wird, passende und gut gewählte, lehrreiche Litteraturübersicht. Der Zweck ist, zu zeigen, dass man die physikalische oder chemische

Eigenschaft, deren Funktion die dissociierende Kraft ist, noch nicht kennt, dass sie aber mit vielen anderen Eigenschaften in irgend einer Weise zusammenhängt, die alle wieder Funktionen der „Energie-Relationen" des Lösungsmittels sind. Jedenfalls ist die Dissociationstheorie ein ausserordentlicher Fortschritt zur Verwertung und Zusammenfassung des bisherigen Beobachtungsmaterials. H. D.

APPARATE UND METHODEN FÜR WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN.

Ueber den Volta-Effekt. Q. Majorana (Nuov. Chim. [4] 12, 196—207, 1900). Als einen Beitrag zu der Frage nach den Kontaktpotentialdifferenzen je zweier verschiedener Metalle wird eine neue, dem Elektrometer nachgebildete Messmethode mitgeteilt. Ein versilberter Quarzfaden hängt mitten zwischen zwei Kugeln aus den beiden Metallen, die eine ist geerdet, die andere wird mittels eines Akkumulators auf Potentiale von 0 bis 2 Volt gebracht, der Quarzfaden auf $\pm$ 250 Volt geladen. Die Ruhe des Fadens oder die Unabhängigkeit seiner Ausschlagsrichtung von dem Vorzeichen seiner Ladung zeigen dann an, dass die beiden Kugeln auf gleichem Potential sind. Wendet man statt der Kugeln Scheiben an, so zeigt sich die Potentialdifferenz erheblich abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit. Die Differenz *Au/Zn* wird so zwischen 0,5 und 0,97 Volt schwankend gefunden.

Folgende Resultate werden mitgeteilt:

	Zn/Au	*Al/Au*	*Fe/Au*
In der Atmosphäre	0,88	1,05	0,41
In trockenem H_2, nach 24 St.	0,80	0,93	0,37
Bei —180° (flüssige Luft) . .	0,05	0,09	unmessb.
bei gew. Temperatur nach 1 St.	0,73	0,82	0,25

Wie man sieht, sind die Ergebnisse offenbar noch von anderen als den untersuchten Faktoren abhängig. Der Verf. zieht vom Standpunkte der Kontakttheorie den Schluss, dass die natürliche Potentialdifferenz für alle Metalle nach Null bei —273° konvergiere. Man kann aber mit mindestens gleichem Rechte behaupten, dass der Grund der Potentialdifferenz auf der Ionenbildung beruhe, die ihrerseits von der Gegenwart des Wassers abhängt, und man kann die kleinen Potentiale bei tiefen Temperaturen der grossen Trockenheit zuschreiben, und überhaupt die Verschiedenheiten den undefinierten verschiedenen Graden der Trockenheit; aus den bekannten Versuchen von Baker weiss man ja, dass die Herstellung des Wasserdampf-Gleichgewichts mit einem Trockenmittel in einem gegebenen Apparat oft die Zeit von Tagen und Wochen beansprucht. Zum Schluss wird noch ein wageartiger Apparat beschrieben, um die Potentialdifferenz zweier Metalle aus ihrer gegenseitigen Anziehung zu ermitteln; Messungen damit werden jedoch nicht mitgeteilt. R. A.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Chemisches Druckpapier. J. Asher. Electric. World and Engineer 37, 269. Green hat ein Papier erfunden, auf welchem durch Einwirkung des elektrischen Stromes schwarze Stellen entstehen; dasselbe hat sich zum Drucken brauchbar erwiesen. Die Typen, wie sie bisher zum Drucken benutzt wurden, werden mit einer Batterie von 10 bis 110 Volt verbunden, und das Papier wird durch eine Rolle, die mit dem anderen Pol verbunden ist, wie bisher auf den Satz gepresst. Bei grösseren Maschinen braucht man etwa 4 Amp. und erhält sehr klare, schwarze Abdrücke der Typen. Ob dieselben durchschlagen, so dass das Papier (welches übrigens nicht teurer ist als das gewöhnliche) nur einseitig bedruckt werden kann, ist noch nicht festgestellt. Verf. schlägt vor, dasselbe auch für telegraphische Zwecke zu benutzen, um auch hier die Farben zu vermeiden. H. D.

ANALYSE.

Neue Elektroden für elektrolytische Fällungen. A. Hollard. Bull. de la Société chimique de Paris (3), 23, 291—292, Annales de Chimie analyt., vom 15. Sept. 1900 und La Revue générale des Sciences, 30. Jan. 1901. Die für die Antimonfällung (diese Zeitschrift 7, 551) benutzten Elektroden beschreibt Verf. eingehend in vorliegender Arbeit. *A* (Fig. 235) ist ein Platiniridiumkonus, *B* ein dreiarmiges Gestell, das mit der im Konus befindlichen Platinspirale die andere Elektrode bildet. Die Durchmesser des Konus sind 4,3 und 3,2 cm, seine Höhe 6,5 cm. Verf. giebt an, dass das Metall aussen und innen gleichmässig dick am Konus niedergeschlagen wird. Nach Meinung des Referenten hat diese Anordnung mit den sogen. Mansfelder Elektroden den Fehler gemeinsam, dass am unteren Rande des Konus die Stromlinien am dichtesten auftreten, wodurch dort leicht schwammiger oder dendritenförmiger Niederschlag entsteht. H. D.

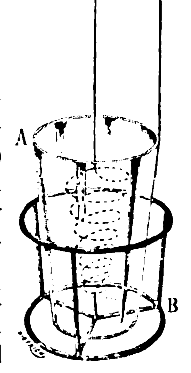


Fig. 235.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Die elektrolytische Darstellung von Natron und Chlor. E. Franke. Am. Electrician 13, 104 (1901). Verf. bespricht die Vorteile eines

durch den Elektrolyten fliessenden Quecksilberfadens als Kathode (vergl. diese Zeitschr. 3, 309; vergl. auch Jahrbuch für Elektrochemie 3, 281) und stellt folgende Arbeitsbedingungen auf. Wenn ein Quecksilberstrahl, der 2 g *Hg* pro Sekunde befördert und 6 bis 8 cm lang mit dem Elektrolyten in Berührung ist, zwischen Kohlenanoden (Entfernung 3 cm) elektrolysiert wird, erhält man 0,7 Amp. bei 4 Volt (Platinanoden 1 bis 1,2 Amp.). Für einen Strom von 160 Amp. bei etwa 4 Volt braucht man 500 g Quecksilber pro Sekunde, für Platinanoden reduziert sich die Zahl auf 100 bis 150 g pro Sekunde. Diese Angabe ist nicht ganz verständlich, die Erklärungsversuche des Verf. scheinen dem Ref. mindestens nicht erschöpfend zu sein, so dass wir auf eine Wiedergabe verzichten können. Die Installation einer Anlage wird kurz beschrieben, doch ist nicht angegeben, ob und wo eine solche Verwendung findet. H. D.

NEUE BÜCHER.

Thermodynamik und Kinetik der Körper. Von Prof. Dr. B. Weinstein. I. Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1901. XVIII und 484 Seiten. Geheftet 12 Mk.

Der Verfasser liefert uns hier den ersten Band eines vollständigen Lehrbuches der neueren Thermodynamik, das sicherlich eine Lücke in der einschlägigen Litteratur auszufüllen berufen ist. Die Anlage des Werkes geht weit über den Rahmen der vorzüglichen kleinen Planckschen Thermodynamik hinaus. Ohne die grossartigen Erfolge der neueren Thermodynamik zu verkennen, ist Weinstein der Ansicht, dass auch die Kinetik bei Behandlung der Thermodynamik nicht entbehrt werden kann, und hat daher beide Wissenschaften eng durcheinander gearbeitet. Die theoretische Behandlung wird nach Möglichkeit durch zahlreiche Tabellen und numerische Rechnungen an die Erfahrung angeschlossen, namentlich gilt dies von der Diskussion der Zustandsgleichungen. Hier lässt allerdings das Beobachtungsmaterial trotz seiner Fülle sehr viel zu wünschen übrig, ein Umstand, der den Verfasser zu sehr beherzigenswerten Bemerkungen über die Art der Veröffentlichung von Beobachtungsergebnissen veranlasst. Die Ausfüllung der Mängel unserer Erfahrung, die eine durchgreifende Vergleichung von Theorie und Erfahrung erfordern würde, erhofft Weinstein nur von der physikalisch-technischen Reichsanstalt. Der Inhalt des Theorie und Erfahrung gleich sorgfältig behandelnden ersten Bandes umfasst in acht Kapiteln Wärme und Wärmeerscheinungen, Grundlagen der Wärmelehre, Zustandsgleichung der Körper, insbesondere der Gase und Flüssigkeiten, Gleichungen und Darstellungen der Thermodynamik, Zustandsgleichung und Kinetik der idealen Gase, thermisches Verhalten der idealen Gase, Bewegung, Reibung und Wärmeleitung in idealen Gasen, Maxwellsche Theorie der Gase und schliesslich die wirklichen Gase.

Das mit grösster Liebe zur Sache geschriebene Werk wird sich in dem nach Breite und Tiefe ungeheuer angewachsenen Gebiete sicherlich als ein guter Führer erweisen. Emil Bose.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Der Verband Deutscher Elektrotechniker hat unsere Gesellschaft zu seiner vom 27. bis 30. Juni in Dresden stattfindenden Jahresversammlung freundlichst eingeladen. Die Tagesordnung kann vom Generalsekretariat des Verbandes, Berlin N. 24, erbeten werden.

Ausgetreten.

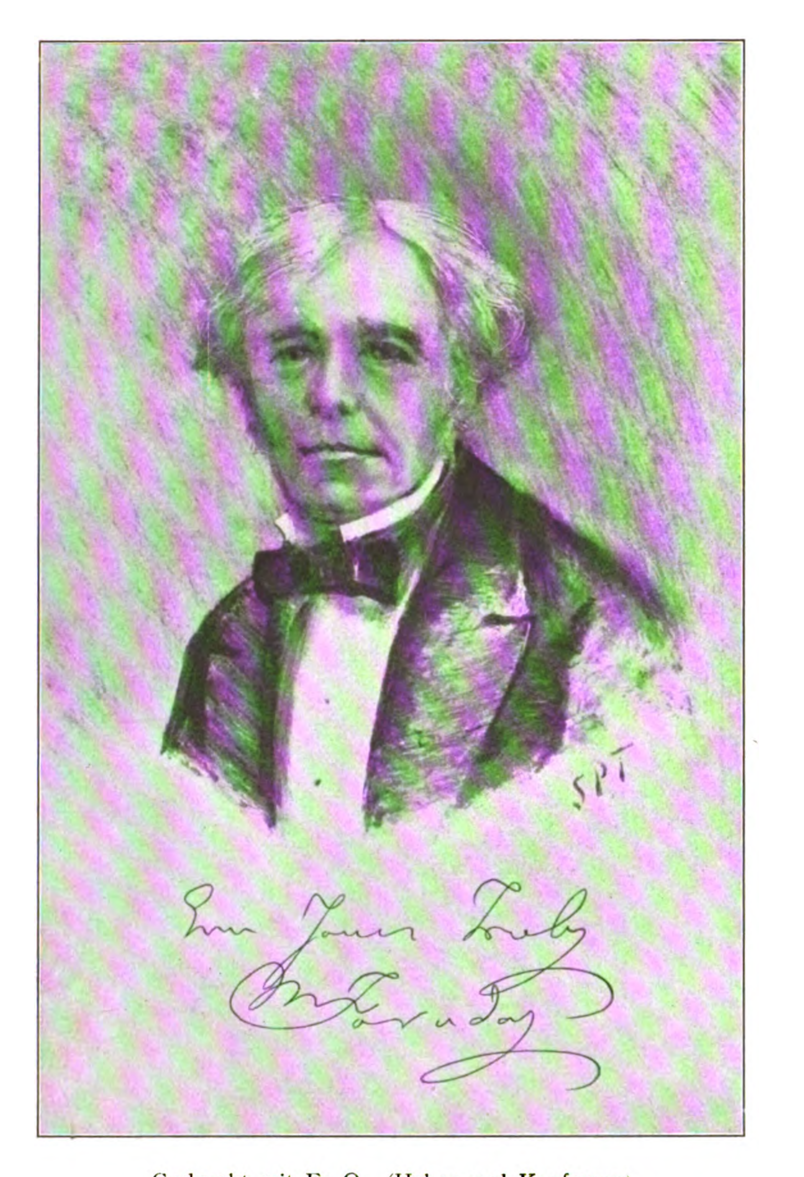
Nr. 742. Flesch, per 30. 6. 1901.

Berichtigung.

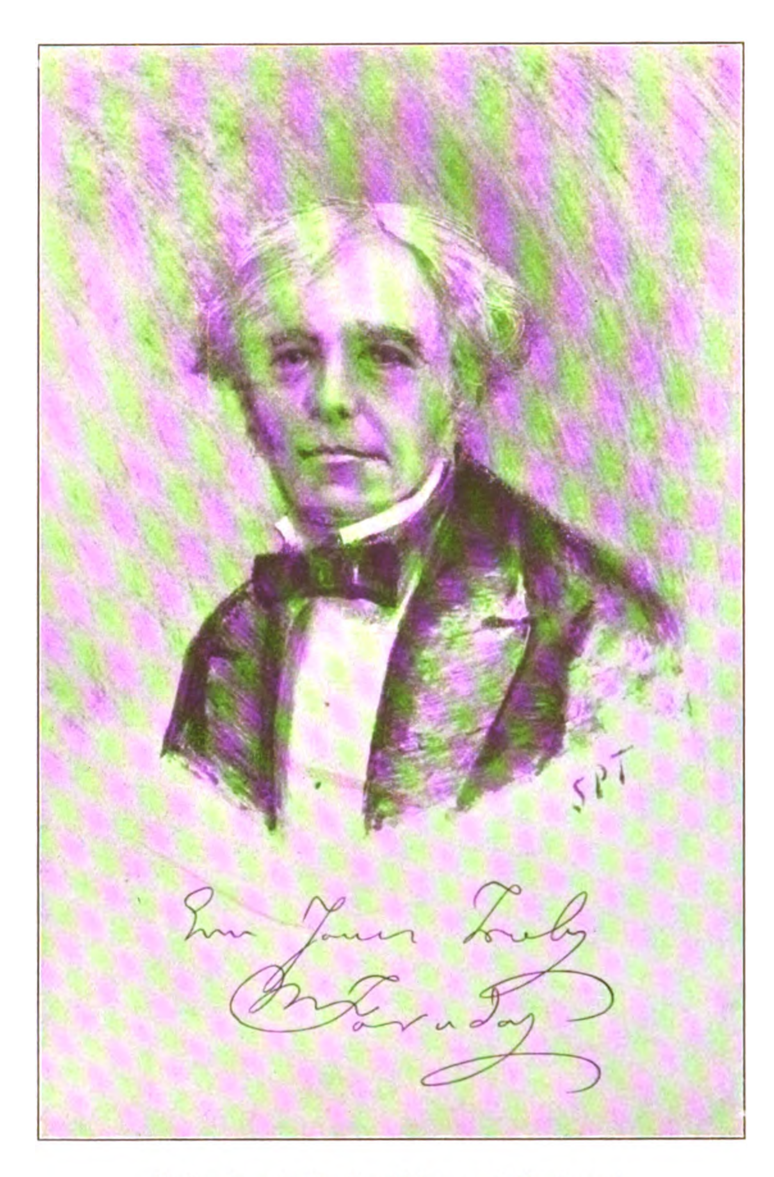
Heft 48, S. 680, Spalte 2, Zeile 12 v. u. lies Burger statt Borger.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.





Gedruckt mit Fe_8O_{11} (Haber und Kaufmann).



Gedruckt mit Fe_3O_4 (Haber und Kaufmann).

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 52. 27. Juni 1901. VII. Jahrgang.

EIN MODELL ZUR DEMONSTRATION VON IONENBEWEGLICHKEITS- UND ÜBERFÜHRUNGSMESSUNGEN.

Von *B. D. Steele.*



ie verschiedenen Modelle[1]), welche für den Zweck entworfen worden sind, die Bewegung der Ionen während der Elektrolyse zu veranschaulichen, dienen nur dazu, die Vorgänge in einer einzelnen, homogenen Elektrolytlösung zu zeigen und die Thatsache hervorzuheben, dass verschiedene Ionen sich unter demselben Potentialgefälle mit verschiedenartiger Geschwindigkeit fortbewegen.

Das in folgendem beschriebene Modell zeigt neben seiner Verwendbarkeit zur Veranschaulichung des einfachen Hittorfschen Ueberführungsversuches noch die Veränderungen in Konzentration und Geschwindigkeit, die auf beiden Seiten einer Grenze zwischen zwei Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion stattfinden unter der Voraussetzung, dass das spezifisch langsamere Ion dem schnelleren folgt[2]).

Diese Veränderungen, welche von Masson[3]) untersucht worden sind und von der Verschiedenheit der spezifischen Wanderungsgeschwindigkeit der beiden nicht gemeinsamen Ionen abhängen, stehen nach Masson in dem einfachen Verhältnis

$$\frac{n'}{n} = \frac{U+V}{U'+V'} = \frac{U+V}{U+V'},$$

da $U = U'$ ist.

In dieser Gleichung sind n und n' die Konzentrationen der Salze in der vorderen, resp. hinteren Lösung, U und U' sind die aktuellen Geschwindigkeiten der beiden Kationen, V ist die Geschwindigkeit des Anions in der vorderen, V' die desselben Anions in der hinteren Lösung; und da an der Grenze die beiden Kationen mit derselben Geschwindigkeit wandern, so ist $U = U'$. Anderseits bewegt sich das Anion in den beiden Lösungen mit verschiedener Geschwindigkeit, da dieselbe vom Potentialgefälle abhängt. Jedes Anion, welches die Grenze überschreitet, befindet sich in einem Gebiet des Systems, wo die treibende Kraft grösser ist, wird daher beschleunigt und bewegt sich nun mit einer konstanten, aber anderen Geschwindigkeit, als vor der Grenze.

In dem Modell (Fig. 236) ist C ein hölzerner Rahmen, zwischen seinen Seitenwänden sind die beiden Messingdrähte a ausgespannt, die durch die Muttern b angespannt oder gelockert werden können. A und B sind zwei Schnurscheiben, die in anderem Schnitt in Fig. 237 und 238 dargestellt sind. Diese Scheiben drehen sich um Axen, die in Messingstützen D laufen. Auf den Drähten a sind die hölzernen Rollen i aufgereiht, welche die Kationen und Anionen darstellen. Eine lange, dünne, aber feste Schnur ist durch alle Rollen, dem Draht entlang, durchgezogen, geht über eine Rille der Schnurscheibe A und ist auf der kleineren Rille der Scheibe B befestigt. An den beiden Punkten g zweier Rollen ist die Schnur an einem Messingring befestigt, welcher auf dem Draht a gleitet, wie Fig. 239 zeigt. Zwischen je zwei Rollen ist auf den Draht a je ein Stück Messingrohr e aufgereiht. Es ist wichtig, dass alle Rollen, sowie diese Messingrohrstücke recht genau gleich lang sind.

Die vorderen Rollen des oberen Drahtes und die hinteren des unteren Drahtes sind ausserdem, wie in Fig. 239, miteinander verbunden.

Jede dieser Rollen ist mit einer Schraubenöse versehen, die zugleich den Ring je eines Messingdrahtes f festhält, dessen hakenförmiges Ende durch die Oese der benachbarten Rolle hindurchgeht, derart, dass die Rollen sich zwar ungehindert nähern, aber nicht weiter entfernen können, als die Länge des Drahtes gestattet. Die letzte Rolle auf dem oberen Drahte nächst B

1) E. Müller, diese Zeitschr. **6**, 589; F. Kohlrausch, Ostw. Zeitschr. **34**, 559; Lash Miller und Kenrick ibid. **35**, 440 (1900).

2) Siehe diese Zeitschr. **7**, 618 (1901), Versammlungsberichte von Freiburg.

3) Ostw. Zeitschr. **29**, 515 (1899).

ist mit einer Schnur *d* an der grösseren Rille der Scheibe *B* befestigt.

Dreht man nun den Handgriff *h* dieser Scheibe, so erteilt die kleinere Rille dem Ring *g*, der hinter der letzten Rolle liegt, eine bestimmte Geschwindigkeit. Der Ring drückt gegen die letzte Rolle, und diese vermittelst der Messingrohre auf die vorderen, so dass dadurch alle Rollen der oberen Reihe mit dieser Geschwindigkeit in Bewegung gesetzt werden. Die Bewegung überträgt sich durch die Scheibe *A* auf Rolle, und auf die folgenden immer dann, wenn ihre Entfernung die Länge des Drahtes *F* erreicht.

So wird eine Zunahme der Geschwindigkeit hervorgerufen und gleichzeitig eine Verminderung der Konzentration veranschaulicht, die durch die Anzahl Rollen pro Längeneinheit des Drahtes gemessen werden kann.

Der Punkt, wo diese Konzentrationsänderung beginnt, muss sich in entgegengesetzter Richtung verschieben, als die, nach der die Rollen

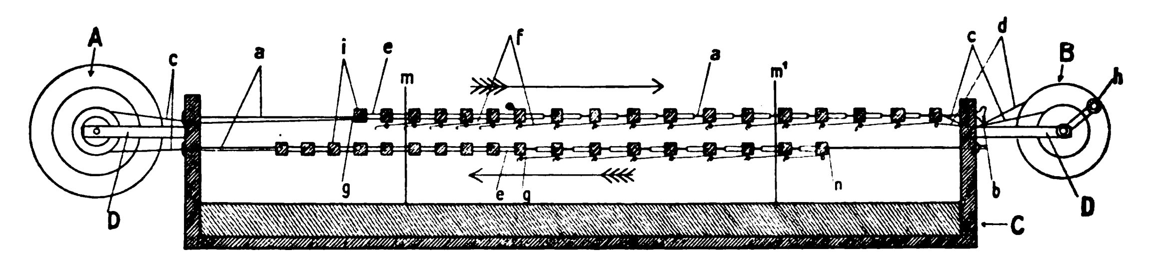


Fig. 236.

den Ring *g*, und somit auch auf die links davon befindlichen Rollen des unteren Drahtes. Die rechts befindlichen Rollen werden erst nachgezogen, sobald ihre Entfernung von jeder der links stehenden die Länge des Drahtes *f* erreicht hat. Die Rollen dieses unteren Drahtes entsprechen den beiden Kationenarten von verschiedener **spezifischer** Beweglichkeit, die aber infolge des verschiedenen Potentialgefälles gleiche aktuelle Geschwindigkeit ($U = U'$) erhalten. Der Punkt *g* entspricht der Grenze zwischen den beiden Elektrolyten.

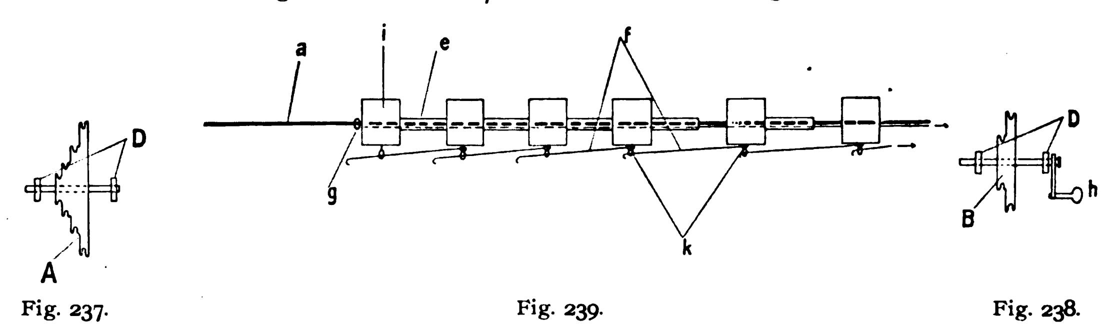


Fig. 237. Fig. 239. Fig. 238.

Während nun allen Rollen der unteren, und den hinteren der oberen Reihe diese Geschwindigkeit erteilt wird, werden die vordersten (nächst *B*) der oberen Reihe mit derjenigen grösseren Geschwindigkeit fortbewegt, die ihnen ihre Befestigung an der grösseren Rille von *A* erteilt. Diese wirkt anfangs allein auf die erste

sich bewegen, und muss immer mit dem Punkt *g* auf der unteren Reihe korrespondieren.

Dies wird erreicht, wenn die oben erwähnte, von **Masson** aufgestellte Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Anionen (Rollen auf dem oberen Draht) und der Konzentration (Anzahl Rollen auf der Längeneinheit) gilt.

Dies muss durch die Wahl des Rillendurchmessers und die *f*-Drahtlängen erreicht werden. Es ist in Praxis leichter, die Rillengrösse auf die Drahtlängen, als umgekehrt, zu adjustieren.

Das Modell zeigt so vollkommen deutlich die Fortbewegung der Grenze, indem die Punkte der Konzentrationsänderung in beiden Reihen korrespondieren; und durch passende Wahl der Rillendurchmesser und Drahtlängen lässt sich jegliche derartige Grenze verdeutlichen.



Ein sehr einfaches Verhältnis ist das folgende, wenn $U = U' = V = 1$ und $V' = 2$ ist, so ist

$$\frac{n'}{n} = \frac{1+1}{1+2} = \frac{2}{3}.$$

Dies ist nahezu das Verhältnis der Konzentrationen bei einer Lösung von Kupfersulfat, welche einer Lösung von Kaliumsulfat folgt.

Bedeckt man mit einem Schirm die beiden Enden der Horizontaldrähte bis m und m', so können wir die beiden Enden als die Elektroden, den dazwischen liegenden Teil als eine Elektrolytlösung zwischen ihnen betrachten; dann sieht man sofort, dass die Konzentrationszunahme an jeder Elektrode der Geschwindigkeit des zuwandernden Ions proportional ist, und ferner, dass die Anzahl der abgeschiedenen Ionen an beiden Elektroden die gleiche, und proportional der Summe beider Wanderungsgeschwindigkeiten ist.

Für die Veranschaulichung des Hittorfschen Ueberführungsversuches mit einem einzigen Elektrolyten kann das Modell in folgender Weise verwendet werden:

Alle Rollen auf beiden Seiten werden fest zusammengeschoben, so dass sie nur noch durch die Messingröhren e getrennt sind. Die Schnur auf der unteren Reihe wird von g abgelöst und bei n befestigt, die Schnur d wird vom Rade B entfernt. Dreht man jetzt an h, so wird am Punkte g der oberen und n der unteren Reihe Antrieb erteilt, der sich durch die Messingröhren e allen übrigen Rollen mitteilt, ohne dass eine Aenderung ihres anfänglichen Zwischenraumes eintritt. Verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten lassen sich nun einfach dadurch darstellen, dass man die Schnuren der Kationen- und Anionenreihe an verschiedenen Nuten des Rades A befestigt.

Die Berechnung der Ueberführungszahl aus den Konzentrationsänderungen an den Elektroden ist an dem Modell in der bekannten Weise direkt abzulesen.

Die Dimensionen eines hier ausgeführten Modells sind die folgenden: Ganze Länge von C ohne Schnurscheiben 3 m; Höhe = ca. 25 cm; jeder Draht trägt 36 Rollen, die zur Darstellung der speziellen Grenze $K_2SO_4 | CuSO_4$ verschiedenfarbig angemalt sind, nämlich auf dem unteren Draht die dem höheren Konzentrationsgebiet zugehörenden weiss (K), die übrigen blau (Cu), auf dem oberen Draht alle rot (SO_4). Die Rollen sind je 2,5 cm lang und ca. 2 cm dick, die trennenden Messingrohrstücke e je 2,6 cm lang, so dass der Teil des Drahtes, der das Gebiet höherer Konzentration darstellt, je eine Rolle in je 5,1 cm enthält. Die Drähte f sind so lang, dass die grösste durch sie begrenzte Entfernung der Rollen, welche die geringere Konzentration darstellt, je eine Rolle auf je 7 cm ergiebt. Das Verhältnis der Rillendurchmesser der Schnurscheibe B, welches nötig ist, um die Grenzen auf den beiden Drähten genau in Richtung übereinander zu erhalten, ergab sich zu 1 : 1,745, und die wirklichen Durchmesser wurden möglichst nahe gleich 4 cm und 6,98 cm gemacht. Die Rillendurchmesser der Schnurscheibe A haben die Radienverhältnisse 1 : 2 : 3 : 5, welche die Darstellung der Beweglichkeitsverhältnisse für die Ionen der verschiedensten Salze erlauben.

Breslau, Physik.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Labor., 2. Mai 1901.

(Eingegangen: 2. Mai.)

BEITRAG ZUR THEORIE DES AKKUMULATORS.

Von Dr. *E. Abel.*



Während die Theorie des Akkumulators vom Standpunkte der Thermodynamik durch die neueren Arbeiten, insbesondere durch die Dolezaleks, bis in alle Details vollkommen feststeht, existieren bekanntlich zwei Auffassungen hinsichtlich der osmotischen Wirkungsweise des Akkumulators. Die ältere, Le Blancsche Auffassung betrachtet die Superoxydelektrode umkehrbar bezüglich der $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, während dieselbe nach Liebenows Ansicht reversibel ist bezüglich der PbO''_2-Ionen. Beide Auffassungen führen zu den gleichen Resultaten und sind gleich berechtigt. Die Liebenowsche Theorie scheint nur, wie von Dolezalek jüngst[1]) hervorgehoben wurde, den

1) Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators, S. 20.

94*



Vorzug zu haben, einfacher zu sein und sich leichter in exakte Formeln fassen zu lassen.

Durch die folgende kurze Bemerkung soll gezeigt werden, dass auch die Le Blancsche Theorie zu einer ungemein einfachen und, wie mir scheint, bemerkenswerten Formel für die elektromotorische Kraft des Akkumulators führt, sofern nur aus der Le Blancschen Annahme, dass an der positiven Elektrode infolge der Reaktion

$$PbO_2 + 2H_2O = Pb^{····} + 4OH'$$

$Pb^{····}$-Ionen vorhanden sind, welche bei der Entladung des Akkumulators zu $Pb^{··}$-Ionen reduziert werden, die von der Thermodynamik geforderten Konsequenzen gezogen werden.

Bezeichnen wir die Konzentration der $Pb^{····}$-Ionen an der positiven Elektrode mit $[Pb^{····}]_1$, die Konzentration der $Pb^{··}$-Ionen ($PbSO_4$ ist Bodenkörper) mit $[Pb^{··}]$, die Lösungstension des Bleies je nach seiner Fähigkeit, Plumbo-Ionen, resp. Plumbi-Ionen zu entsenden, mit C_{Pb_o}, resp. C_{Pb_i}, so ergiebt sich für die Arbeit an der Bleisuperoxydelektrode, also für die Arbeit der reversibeln Abladung eines vierwertigen Blei-Ions zu einem zweiwertigen (beim Durchgang von $2F$) die Beziehung

$$A_1 = RT \ln \frac{[Pb^{····}]_1}{C_{Pb_i}} + RT \ln \frac{C_{Pb_o}}{[Pb^{··}]}.$$

Die Arbeit an der Bleischwammelektrode (Aufladung von Pb zu $Pb^{··}$) ist bekanntlich:

$$A_2 = RT \ln \frac{C_{Pb_o}}{[Pb^{··}]},$$

daher

$$E = \frac{A_1 + A_2}{2} = \frac{RT}{2} \ln \frac{[Pb^{····}]_1}{C_{Pb_i}} + RT \ln \frac{C_{Pb_o}}{[Pb^{··}]}.$$

Dieser Ausdruck lässt sich auf Grund folgender Erwägung in eine sehr einfache Form bringen. Sobald wir die Existenz von $Pb^{····}$-Ionen voraussetzen — und nach den Untersuchungen von Friedrich, Elbs und Foerster kann dies als erwiesen betrachtet werden — so folgt aus Gründen, die ich an anderer Stelle[1]) dargelegt habe, dass sich die niedere Oxydationsstufe des Bleies ohne gleichzeitige Gegenwart der höheren nicht im stabilen Gleichgewichte befinden kann, indem nach der Gleichung

$$2Pb^{··} \rightleftarrows Pb^{····} + Pb$$

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 361 (1901).

die zweiwertigen Ionen von selbst in vierwertige und Metall zerfallen, dass also auch an der Bleischwammelektrode Plumbi-Ionen zugegen sein müssen. Wegen vorhandenen Gleichgewichtes ist nun der an der Bleischwammelektrode stattfindende Vorgang

$$Pb \rightarrow [Pb^{··}]$$

mit derselben Arbeitsleistung verbunden, wie wenn die Elektrode an Stelle eines Plumbo-Ions ein halbes Plumbi-Ion entsenden würde, also ausschliesslich die Reaktion

$$\frac{Pb}{2} \rightarrow \frac{[Pb^{····}]_2}{2}$$

vor sich gehen würde, sofern wir mit $[Pb^{····}]_2$ die Konzentration der Plumbi-Ionen bezeichnen, die sich mit $[Pb^{··}]$ bei Gegenwart von Blei als Bodenkörper im Gleichgewicht befindet. Es ist somit

$$RT \ln \frac{C_{Pb_o}}{[Pb^{··}]} = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{Pb_i}}{[Pb^{····}]_2}.$$

Mit Berücksichtigung dieser Gleichung geht obige Formel für die elektromotorische Kraft des Akkumulators in die einfache Beziehung über:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{[Pb^{····}]_1}{[Pb^{····}]_2}.$$

Der Akkumulator kann also aufgefasst werden als eine Konzentrationskette bezüglich der $Pb^{····}$-Ionen, und seine hohe elektromotorische Kraft ist im Grunde nichts anderes als die Arbeitsfähigkeit beim Vermischen zweier, allerdings ungeheuer verschieden konzentrierter $Pb^{····}$-Lösungen. Denn setzen wir für $E = 2$ Volt, so berechnet sich aus obiger Formel:

$$\frac{[Pb^{····}]_1}{[Pb^{····}]_2} = 10^{69}.$$

Da schon $[Pb^{····}]_1$ ganz ungemein klein ist, so sehen wir, dass die Konzentration der Plumbi-Ionen an der Bleischwammelektrode unter jeden vorstellbaren Betrag herabsinkt. Das heisst: Die Reduktion von Plumbisulfat durch Blei geht so gut wie quantitativ vor sich. Die direkte Ermittelung des Gleichgewichtes zwischen Plumbi- und Plumbosalz bei Gegenwart von Blei durch Messung der elektromotorischen Kraft einer passend gewählten Kombination[1]), z. B. nach dem Schema

$$Pt \mid PbCl_4,\ PbCl_2 \mid ZnSO_4 \mid Zn$$

1) Vergl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 367 (1901).



ist noch nicht ausgeführt, wäre aber eben im Hinblick auf den Akkumulator von Interesse.

Selbstverständlich lassen sich aus obiger Formel für E alle übrigen Beziehungen, z. B. die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration direkt ableiten.

Verfolgen wir ein $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion ($g$-Ion) beim Uebertritt von der konzentrierteren zur verdünnteren $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Lösung, also bei der Wanderung von der positiven zur negativen Elektrode, so wird an der Superoxydseite, um das Gleichgewicht zu wahren, ein Mol PbO_2 in Lösung gehen, an der Bleischwammseite wird ein Mol Pb-Metall mit dem hindiffundierten $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion in Reaktion treten unter Bildung von $2 Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen; ausserdem verschwinden, wie leicht ersichtlich, da sich festes $PbSO_4$ bildet, 2 Mole H_2SO_4 und entstehen 2 Mole H_2O. Das heisst, der Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Plumbilösungen ist thatsächlich äquivalent mit dem stromliefernden Prozesse:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Dabei verlaufen, abgesehen von dem Konzentrationsausgleiche, alle Reaktionen im Gleichgewichte, also ohne Arbeitsleistung oder Arbeitsverbrauch.

Bei schneller Diffusionsgeschwindigkeit und raschen Gleichgewichtseinstellungen müsste sich mithin ein geladener Akkumulator bei offener Zelle rasch von selbst entladen. Dass dies im allgemeinen nicht der Fall ist, zeigt uns, dass die bezüglichen Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten nur sehr gering sind. Jedenfalls ist die durch Diffusion der Plumbi-Ionen bedingte Selbstentladung im Vergleich zu deren anderen Ursachen verschwindend [1]).

1) Dass der erörterte Konzentrationsausgleich der Plumbi-Ionen praktisch keinen merklichen Beitrag zur Selbstentladung des Akkumulators liefert, erkennt man auch daraus, dass sonst im Falle der Selbstentladung die Bleischwammelektrode auf Kosten der Superoxydelektrode an Dicke und Gewicht zunehmen und letztere bald gänzlich aufzehren müsste; dies ist jedoch noch nicht beobachtet worden. Auf diesen Punkt hat mich Herr Dr. Dolezalek freundlichst brieflich hingewiesen.

(Eingegangen: 5. Mai.)

ÜBER DEN KATHODISCHEN ANGRIFF DES EISENS IN AMMONNITRATLÖSUNG UND ÜBER EIN NEUES EISENOXYDULOXYD [1]).

Von Dr. *A. Kaufmann.*

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)


Herr Professor F. Haber erwähnt in seinem Grundriss [2]) eine auffällige Erscheinung, welche er gemeinsam mit Reininger bei der Elektrolyse des Ammonnitrats beobachtet hat. Er sagt: „Wenn man die bei 0° gesättigte Lösung dieses Salzes mit einer Thonzelle als Diaphragma, einer Kohlenanode und einer Eisenkathode bei kleiner kathodischer Stromdichte (0,02 Amp. pro Quadratdecimeter) elektrolysiert, so löst sich das Eisen der Kathode zu einer goldgelben Flüssigkeit in der rasch ammoniakalisch werdenden Kathodenlauge. Bei fortgesetzter Elektrolyse scheiden sich an den Wänden des Kathodenraumes und auf dem Boden dicke Massen braunen Eisenoxydhydrats ab, während die Lösung ihren Eisengehalt nicht weiter vermehrt." Für die Kenntnis des Vorganges sind weiter von Belang

1) Die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S. hat auf meine Bitte es freundlichst übernommen, diesem Aufsatz zwei Vergleichsdrucke beizugeben, von denen der eine mit dem bekannten Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4, der andere mit der neuen Verbindung Fe_8O_{11} als Druckfarbe hergestellt ist. Der Druck ist im Buchdruckverfahren erzeugt. Bei lithographischer Anwendung tritt natürlich der gleiche charakteristische Farbenunterschied auf. Die beiden Porträts zeigen den Farbenunterschied des braunschwarzen Fe_3O_4 gegen das tiefschwarze Fe_8O_{11} sehr deutlich. Die Verbindungen sind von der Chemischen Fabrik E. de Haën in List vor Hannover dargestellt, welche die Bereitung des schwarzen Eisenoxyduloxyds Fe_8O_{11} im grossen erfolgreich nach derselben Vorschrift vorgenommen hat, die ich für den Laboratoriumsgebrauch mit Herrn Dr. Kaufmann ausgearbeitet habe. Das braune Produkt wird technisch durch Fällen von Eisenchlorür-Chloridmischung mit Kalk bereitet.
F. Haber.

2) F. Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage, bei R. Oldenbourg, München-Leipzig 1898, 504 (1. Auflage).



folgende Angaben, die sich an der genannten Stelle finden: „Wählt man eine unangreifbare Kathode (Platin) und führt die Kathodenlösung nach einiger Dauer der Elektrolyse aus der Zelle in ein Gefäss über, wo sie mit Eisen in Berührung kommt, so löst sich dieses unter Bildung der beschriebenen Verbindung noch in vollkommenerem Maasse, als wenn es direkt als Kathode dient. Die Elektrolyse anderer Nitrate auf der einen, anderer Ammonsalze auf der anderen Seite giebt zu ähnlichen Phänomenen keinen Anlass. Der Vorgang ist allein an das Ammonnitrat geknüpft. Mischungen von Ammoniak mit Ammonnitrat, mit Ammonnitrit oder mit Hydroxylamin greifen ohne Strom Eisen nicht in dieser Weise an. Ebensowenig scheint die unbeständige Lösung des Ammonhyponitrits, die man aus Silberhyponitrit mit Chlorammon erhält, in Gegenwart von Ammonnitrat, Nitrit und Ammoniak zu einem solchen Angriff des Eisens befähigt." Des weiteren ist noch mitgeteilt, dass bei hoher kathodischer Stromdichte das Phänomen ausbleibt.

Ueber die Natur der gelben Flüssigkeit ist kein Zweifel. Es ist eine ammoniakalische Ferroammonnitratlösung. Ueberraschend ist indessen einerseits das Zustandekommen dieser Lösung an der Kathode, anderseits die bei Einwirkung der Hitze auf die Flüssigkeit beobachteten Erscheinungen. Haber (l. c.) sagt darüber: „Diese goldgelbe Lösung scheidet beim Erhitzen unter Luftabschluss schwarzes magnetisches Eisenoxyduloxyd als ein unfühlbares, unter dem Mikroskop absolut amorph erscheinendes Pulver ab. Gleichzeitig entsteht Stickstoff und Stickoxydul. Durch Einleiten von Luft in die Lösung erhält man statt des Oxyduloxydes gelbes, amorphes Eisenoxydhydrat gleichfalls als äusserst feines Pulver. Durch gleichzeitige Anwendung von Luft und Hitze sind zahlreiche braune Niederschlagsnuancen, sämtlich von gleichartigen Eigenschaften erhältlich, die in ihrer Zusammensetzung zwischen den geschilderten Endprodukten liegen." Die unter Mitwirkung von Luftsauerstoff gefällten braunen und gelben Nuancen könnte man, ihrer chemischen Natur nach, geneigt sein, als Mischungen von Eisenoxydhydrat und dem bekannten Oxyduloxyd Fe_3O_4 anzusprechen, und in der That kann weder ein Zweifel sein, dass das bei reichlichem Luftzutritt fallende gelbe Produkt lediglich das gewöhnliche Oxydhydrat ist, noch dass dieser Körper bei eingeschränktem Luftzutritt sich mehr oder weniger reichlich in dem Niederschlag vorfindet. Das beim Erhitzen unter Luftabschluss entstehende, tiefschwarze Eisenoxyduloxyd ist aber von dem bekannten, auf zahlreiche Weise dargestellten Fe_3O_4[1]) schon durch die Farbe charakteristisch verschieden. Das Oxyduloxyd, welches man beispielsweise erhält, wenn man ein Mol $FeCl_2$ und ein Mol Fe_2Cl_6 gemeinsam mit Alkalien, in der Technik mit Kalk, ausfällt, ist nämlich im trockenen Zustand nicht schwarz, sondern braunschwarz.

Die Farbe tritt besonders deutlich hervor, wenn man es mit etwas Leinöl anreibt und

1) Fe_3O_4 aus Lösungen siehe: Liebig und Wöhler, Pogg. **21**, 583. „Durch Fällen eines Eisenoxydulsalzes mit einem Alkali und Kochen mit der Flüssigkeit wird der zuerst weisse Niederschlag infolge des Luftzutrittes schwarz. Der erhaltene Eisenoxyduloxydhydrat-Niederschlag zeigt sich schon in der Flüssigkeit magnetisch und verändert sich nicht an der Luft; nach dem Trocknen bildet er bräunlich-schwarze, spröde Stücke von glänzendem Bruch, nach dem Zerreiben ein dunkelbraunes Pulver." — Abich, Pogg. **23**, 354. „Schwefelsaures Eisenoxydammoniak und Eisenvitriol wurde in einem solchen Verhältnis gemischt, dass der Sauerstoff des Oxyds zu dem des Oxyduls sich verhielt wie 3:1. In der wässerigen Lösung brachte Ammoniak einen schwarzen, wenig voluminösen Niederschlag hervor, der sich bald zu Boden senkte." — Wöhler, Ann. Pharm. **22**, 56. Die Verbindung wurde erhalten aus gleichen Mengen Eisenvitriol, von denen die eine mit Salpetersäure oxydiert, die andere in luftfreiem Wasser gelöst war. Das Produkt enthält etwa 7% Wasser und geht beim Erhitzen ohne Luftzutritt in schwarzes, wasserfreies Oxyduloxyd über, das zerrieben ein bräunlich-schwarzes Pulver darstellt. — Lefort, Compt. rend. **34**, 488 und **69**, 179. FeO, Fe_2O_3, H_2O, erhalten durch Eingiessen einer Lösung von Ferro- und Ferrisulfat, die im Mengenverhältnis der Theorie entsprechen, in kochende Natronlauge. — Böttger, Beiträge **2**, 12 (nach Gmelin-Kraut, [6. Auflage] **3**, 306). Oxydfreier Eisenvitriol wird mit Soda gefällt und bei Luftzutritt mit konzentrierter Kalilauge gekocht. — Weitere Eisenoxyduloxydbildungen siehe: Preuss, Ann. Pharm. **26**, 96 und Wöhler, Ann. Pharm. **28**, 92. Beide erhitzten Eisenoxydhydrat und Stabeisenpulver bei Gegenwart von Wasser und erhielten unter Wasserstoffentwickelung Fe_3O_4. — Ueber die Entstehung von wasserfreiem Eisenoxyduloxyd (Magneteisen) bei höheren Temperaturen siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, 6. Auflage, 1875, 303 u. ff. — Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 1893, 297 u. ff.



diese ölige Suspension in recht dünner Schicht auf einer Glastafel ausgebreitet betrachtet. Dagegen ist jenes Oxyduloxyd, welches aus der ammoniakalischen Ammonnitratlösung fällt, nachdem diese als Kathodenflüssigkeit unter Benutzung einer Eisenkathode elektrolysiert worden ist, von jedem Braunstiche frei. Dieses schwarze Eisenoxyduloxyd, welches gleich der altbekannten Verbindung $Fe_3 O_4$ schon unter Wasser magnetisch ist, wurde deshalb von Herrn Professor Haber als ein der Zusammensetzung nach verschiedenes Oxyduloxyd angesprochen.

Es hat sich dies in der That als richtig erwiesen. Wie vorgreifend bemerkt sei, besitzt dieses schwarze Produkt, abweichend von der altbekannten Verbindung $Fe_3 O_4 (FeO, Fe_2 O_3)$, die Zusammensetzung $Fe_8 O_{11}$, das ist $2 FeO, 3 Fe_2 O_3$ [1]).

Die Aufgabe, welche sich bot, war nach Lage der Dinge eine doppelte. Da die beim Angriff des Ammonnitrats auf das Eisen entstehende goldgelbe Lösung unzweifelhaft eine ammoniakalische Eisenoxydullösung war, da diese Lösung ferner beim Erhitzen ein neues Eisenoxyduloxyd lieferte, so musste diese schwarze Verbindung auch darstellbar sein, indem man auf chemischem Wege eine analoge Lösung bereitete und dieselbe aufkochte.

Nun erhält man braunes Oxyduloxyd $Fe_3 O_4$, z. B., wenn man die alkalische Aufschlämmung des Oxydulhydrates der Wirkung von Luft und Wärme aussetzt. Der Weg zur Erzielung der schwarzen Verbindung unterscheidet sich von diesem Vorgehen wesentlich nur dadurch, dass das Alkali durch Ammoniak und der Luftsauerstoff durch Salpetersäure vertreten wird. Die Anwendung von Salpeter als Oxydationsmittel, oder von Ammoniak als Fällungsmittel, eventuell die Benutzung beider Stoffe musste zu dem neuen Oxyduloxyd führen, welchem Haber bei der elektrochemischen Zersetzung der Ammonnitratlösung begegnet ist.

Was auf der anderen Seite das elektrochemische Zustandekommen der Lösung an der Kathode anlangte, so erwähnt Haber (l. c.), dass Ammonnitrat mit Ammoniak zusammen ohne Strom Eisenblech in dieser Weise nicht angreift. Es war mithin zunächst nicht anzunehmen, dass allein das Alkalischwerden der Ammonnitratlösung, das im Fortgang der Elektrolyse an der Kathode nach einfachen elektrochemischen Grundsätzen eintreten muss und eintritt, die hinreichende Ursache für das in Lösunggehen des Eisens abgiebt. Danach vermuteten Haber und Reininger, dass das Auftreten einer Reduktionszwischenstufe — Nitrit, Hydroxylamin, Hyponitrit — das Phänomen veranlasse. Aber sie versuchten vergeblich, durch willkürlichen Zusatz dieser Reduktionszwischenstufen einer ammoniakalischen Ammonnitratlösung die Fähigkeit mitzuteilen, Eisen in der entsprechenden Weise zu lösen.

Darin lag der Anlass, wieder auf Versuche zur Lösung des Eisens durch ammoniakalische Ammonnitratlösung zurückzugreifen, insbesondere da das Eisen als ein unedles Metall zu einer solchen Reaktion dynamisch befähigt erschien. Der scheinbare Widerspruch zwischen der Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen ammoniakalische Ammonnitratlösung und seiner Angreifbarkeit durch die Kathodenflüssigkeit der Ammonnitratzelle konnte nach einer mündlich von Herrn Professor Haber geäusserten Meinung darauf zurückgehen, dass die Konzentrationsverhältnisse in sehr empfindlicher Weise den Eintritt und Fortgang dieser Reaktion beschleunigten, bezw. verzögerten.

Auf Vorschlag des Herrn Professor Haber habe ich diese Gesichtspunkte verfolgt, wobei

1) Andere bekannte Eisenoxyduloxyde sind: $6 FeO, Fe_2 O_3, 4 H_2 O$, schwarz, von Lefort dargestellt durch Lösen von 6 Atomen Eisenvitriol und 1 Atom schwefelsaurem Eisenoxyd, das Ganze eingetragen in überschüssige, siedende Kali- oder Natronlauge. Compt. rend. **34**, 488. — Mosander fand beim Glühen von Eisen an der Luft zwei Schichten von Hammerschlag, die äussere von der Zusammensetzung $Fe_3 O_4$ mit überschüssigem $Fe_2 O_3$ in wechselndem Verhältnis, die innere von der abweichenden Zusammensetzung $6 FeO, Fe_2 O_3$. Pogg. Ann. **6**, 35. — Nach Analysen von Berthier kommt ihr die Formel $4 FeO, Fe_2 O_3$ zu. Ann. Chim. Phys. [2] **27**, 19. — Durch Glühen von gepulvertem Eisenspat ohne Luftzutritt entsteht nach Krämer $Fe_3 O_4$. Arch. Pharm. **41**, 29. — Nach Döbereiner ist der Rückstand $3 FeO, Fe_2 O_3$. Schweigg. N. Journ. f. Chem. und Phys. **28**, 43 und Gmelin, Handb. d. Chemie, dritte Auflage, **3**, 207. — Nach Glasson besteht er aus $4 FeO, Fe_2 O_3$. Ann. Phys. **62**, 89. — Deville erhitzte Eisen während eines Monats im Wasserdampfstrom auf 440°, und erhielt ein schwarzes magnetisches Oxyduloxyd von der Zusammensetzung $2 FeO, Fe_2 O_3$. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **3**, 805. — Ueber ein nicht analysiertes Eisenoxyduloxyd siehe Bley, Arch. Pharm. [2] **93**, 24; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1869, 237 u. ff.



ich mich seines Rates und seiner Unterstützung bei den Versuchen und bei der Bearbeitung der Ergebnisse zu erfreuen hatte.

Was zunächst die Verhältnisse des kathodischen Angriffs und den Einfluss der Konzentration anlangte, so überzeugte ich mich von der Thatsache, dass es leicht ist, jene goldgelbe Ferroammonnitratlösung nach den Haberschen Angaben im Kathodenraum in einer Zelle zu erhalten, welche Eisen als Kathode in kaltgesättigter Ammonnitratlösung enthält und von einem schwachen Strome (D_K 0,02 Amp. pro Quadratdecimeter) durchflossen wird. Durch Aufkochen der gelben Flüssigkeit im Leuchtgasstrome wurde das schwarze Eisenoxyduloxyd erhalten. Wurde statt der Eisenelektrode eine Platinelektrode (6 qcm einseitige Fläche) als Kathode benutzt, und während mehrerer Tage ein Strom von 0,1 Amp. durch die Lösung gesandt, so zeigte sich die Kathode dauernd im Zustande schwacher Wasserstoffbläschenbildung, während die Potentialmessungen nach der Fuchsschen Methode unter Benutzung eines Leclanché als kompensierende Stromquelle und eines Kapillarelektrometers als Messinstrument ausgeführt, das langsame Sinken des Kathodenpotentials erkennen liessen, welches nach der zunehmenden Alkalität der Lösung zu erwarten war. Ich mass anfangs in der neutralen Lösung Werte von etwa —0,04 Volt (in Ostwaldscher Bezeichnungsweise), während die Kathodenflüssigkeit schliesslich etwa +0,46 bis 0,50 Volt erreichte. Nichts gab einen Hinweis darauf, dass im Fortgang der Elektrolyse die depolarisierende Ammonnitratlösung sich wesentlich verändert hatte, von einem naturgemässen Wachstum des Ammoniakgehaltes abgesehen, welches in dem Sinken des Potentials bei konstant bleibender Stromdichte sein physikalisches Korrelat fand. Die Endflüssigkeit vermochte in der von Haber beschriebenen Weise Eisen zu lösen, das ihr in Gestalt fein verteilten Metalles dargeboten wurde. Auf der anderen Seite erwies sich, dass man Eisen in mässig konzentrierten ammoniakalischen Lösungen von Ammonnitrat viele Tage stehen lassen kann, ohne ein „in Lösung gehen" des Eisens zu beobachten. Namentlich widersteht massives Eisen selbst in starken Lösungen dauernd dem Angriff. Wenn man aber gesättigte Ammonnitratlösung mit festem Ammonnitrat als Bodenkörper verwendet, so bleibt das Eisen nicht unverändert. Es entstehen langsam Gasblasen, und man erhält eine Flüssigkeit, welche grünlich gefärbt ist von dichten Flocken des bekannten hydratischen Eisenoxyduls. Benutzt man statt des Wassers unter sonst gleichen Verhältnissen Ammoniakflüssigkeit als Lösungsmittel, so entsteht nun in der That jene goldgelbe Flüssigkeit, welche auch im Kathodenraume der Zelle gewonnen wird. Dabei zeigt sich, dass durch steigende Konzentration des Ammoniaks der Lösungsvorgang begünstigt wird, so dass es am vorteilhaftesten ist, einen Ueberschuss von Ammonnitrat in einer recht konzentrierten Ammoniakflüssigkeit zu verwenden. Das sind nun aber gerade die Verhältnisse, welche sich bei der Elektrolyse an der Kathode von selbst herausbilden, wenn man von gesättigter Ammonnitratlösung als Kothodenflüssigkeit ausgeht. Denn in dem unbewegten Elektrolyten bildet sich an der Kathode naturgemäss eine Flüssigkeitsschicht bei schwachem Stromdurchgang aus, die ebenso an Ammoniak, wie an Ammonnitrat sehr reich ist.

Die Beobachtung lehrte weiter, dass unter den verschiedenen, geläufigen anorganischen Ammoniaksalzen das Nitrat, wohl im Zusammenhang mit seiner besonders hohen Löslichkeit, vorzugsweise befähigt ist, Eisen in dieser Art anzugreifen. Analoge Versuche mit Ammonsulfat, -Chlorid und -Carbonat geben eine sehr viel geringere Einwirkung. Damit erklärt sich denn auch, dass der elektrolytische Angriff gerade beim Ammonnitrat beobachtet wird.

Die Vermutung, dass der Angriff des Eisens lediglich durch den Zutritt des Luftsauerstoffes bei den Versuchen bedingt ist, wird schon durch das Auftreten von Gasblasen am Eisen beseitigt. Zur grösseren Sicherheit habe ich die Versuche in zugeschmolzenen, mit Stickstoff erfüllten Röhren wiederholt und mich von der Gleichheit des Ergebnisses überzeugt.

Bei den zahlreichen Versuchen dieser Art, die angestellt wurden, zeigte sich weiterhin, dass der zufällige Zustand des Eisens für das Zustandekommen des Angriffes von erheblichem Einflusse ist. In jedem Falle ist es sehr vorteilhaft, wenn man rasch eine solche Lösung bereiten will, statt massiven Eisens sich eines im Wasserstoffstrom reduzierten, pulverigen

Eisens zu bedienen. Einen ausserordentlichen, beschleunigenden Einfluss übt die Steigerung der Temperatur aus. Wenn die verschiedenen begünstigenden Einflüsse zusammentreffen, wenn man also Lösungen, die sehr reich an Ammonnitrat und Ammoniak sind, sowie durch Wasserstoff reduziertes Eisenpulver verwendet und die Masse eine Stunde lang im zugeschmolzenen und stickstofferfüllten Rohre auf 100° erhitzt, so erhält man auch mit Ammoniumsulfat, -Chlorid und -Carbonat intensiv gelbe, eisenreiche Lösungen. Ebensolche erhält man unter diesen Bedingungen auch bei Verwendung von organischen Ammoniaksalzen, wie Ammoniumoxalat, -Acetat und -Rhodanat. Verwendet man in diesem Falle Ammonnitrat, so schliesst sich an den Angriff des Eisens als Folgereaktion ein teilweiser Zerfall der Lösung an. Das in Lösung gegangene Metall scheidet sich zum Teil als schwarzes Oxyduloxyd in dem Einschlussrohre aus. Hält man die Spitze des Einschlussrohres nach dem Erkalten in den Bunsenbrenner, so bläst der bei der Reaktion entstandene Wasserstoff mit langer Flamme aus.

Die Einwirkung von Eisen auf Ammonnitrat ist nach alledem ein Vorgang, welcher durch geringe Einflüsse katalytisch wesentlich begünstigt werden kann. Die auffallende Promptheit, mit der die Erscheinung an der Kathode auftritt, giebt mir zu der Vermutung Anlass, dass die kathodische Polarisation, welche das Eisen zugleich erfährt, seinen Charakter als unedles Metall, und damit seine Fähigkeit, in Lösung zu gehen, begünstigt. Es würde darin ein Analogon liegen zu der von Haber[1]) beschriebenen Erscheinung, dass weiches Eisen durch kathodische Polarisation zur Ferratbildung „angeregt" wird[2]).

Das Eisen geht bei der beschriebenen Versuchsweise in einer Form in Lösung, über welche vom chemischen Standpunkte kein Zweifel besteht. Es ist als Ferroammon-Doppelverbindung enthalten. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus aber ist sein Zustand nicht ohne weiteres scharf definiert.

Als Ion $Fe^{\cdot\cdot}$ kann es darin nicht bestehen, weil das Löslichkeitsprodukt $Fe^{\cdot\cdot}(HO')^2$ bei der Hydroxylkonzentration des Ammoniaks keinen analytisch nachweisbaren Betrag an $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung zu existieren erlaubt. Als Colloïd kann es nicht vorhanden sein, denn die gelbe, eisenhaltige Lösung diffundiert durch Pergamentpapier und Tierblase. Mithin bleibt nur übrig, dass es ein komplexes Anion oder Kation oder beides bildet, und dieser Punkt erschien der Aufklärung bedürftig. Hierzu bediente ich mich des nachstehenden Apparates (Fig. 240).

Die beiden äussersten Glasgefässe dienen zur Aufnahme der Elektroden. Von den drei, etwa 12 cm langen und etwa 1,5 cm lichte Weite messenden Doppel-**T**-Stücken, welche die Elektrodenräume verbinden, sind *a* und *b* auf beiden Seiten bei *I*, *II*, *III*, *IV* mit Tierblase oder künstlichem Pergament verschlossen, während das dritte, mittlere Stück beidseitig offen ist. Die Doppel-**T**-Stücke sind bei *I*, *II*, *III*, *IV* sämtlich mit Gummiringen untereinander und mit den Elektrodengefässen dicht verbunden. Die Stutzen *f*, *g*, *h* und *k* sind mit Ansätzen und Quetschhähnen versehen; die Stutzen *i* und *l* hingegen sind dauernd offen. Das mittlere Stück *c* wurde mit der im geschlossenen Rohr bereiteten goldgelben Eisenammonnitratlösung, die von unverändertem Metall und gefälltem Oxyduloxyd getrennt war, die übrigen Teile des Apparates mit ammoniakalischer Ammonnitratlösung gefüllt.

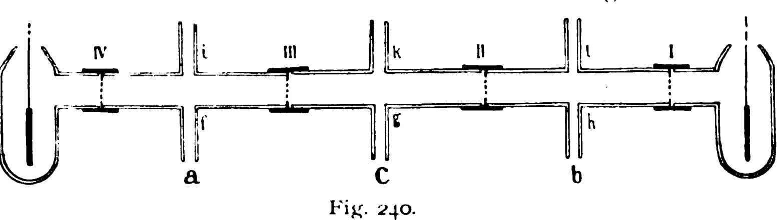


Fig. 240.

Man sieht leicht, dass im Raume *a* und *b* dort eingedrungene Anteile von gelöstem Eisenoxydul nicht als solche erhalten bleiben und an die Elektroden weiter wandern konnten, weil der durch die offenen Stutzen *i* und *l* zutretende

1) F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 215.

2) Wie Erich Müller, Habilitationsschrift, Techn. Hochschule, Dresden 1900, inzwischen gezeigt hat, sind alle bekannten Zwischenstufen der Nitratreduktion — Nitrit und Hydroxylamin — am Eisen leichter reduzierbar, als Nitrat, so dass ihr Auftreten bei der Elektrolyse keinen analytisch nachweisbaren Umfang erreichen kann. Das ist mit obiger Betrachtung im Einklang.

Luftsauerstoff das Eisen in gelben Oxydhydratflocken dort zur Abscheidung brachte. Der Apparat blieb entweder ohne Strom mehrere Stunden stehen, oder es wurde mit 0,2 bis 0,3 Amp. eine Zeit lang elektrolysiert. Dann wurden die Flüssigkeiten aus *a* und *b* durch die Stutzen entfernt, angesäuert und mit einer $SnCl_2$-Lösung von willkürlichem Titer ihr Eisengehalt gemessen.

Die Versuchsergebnisse sind die folgenden:

1. Ohne Strom, 12 Stunden

Titer der Lösung in *a* 0,79 ccm $SnCl_2$,
„ „ „ „ *b* 0,73 „ „

2. mit Strom (Richtung des positiven Stromes in der Lösung von *a* durch *c* nach *b*), 6 Stunden

Titer der Lösung in *a* 0,37 ccm $SnCl_2$,
„ „ „ „ *b* 1,22 „ „

Während also ohne Strom gleichmässige Diffusion nach beiden Seiten stattfand, zeigte sich bei Stromdurchgang eine charakteristische Verschiedenheit. Die mit dem positiven Strom durch das Diaphragma gehende Eisenmenge übertrifft weit den Betrag, welcher in stromlosem Zustand hindurchgeht; die gegen den positiven Strom durch das andere Diaphragma gegangene Menge gelösten Eisens bleibt etwas hinter der stromlos diffundierten Menge zurück, wenn man auf gleiche Zeiten umrechnet. Hieraus ist zu schliessen, dass das Eisen dieser Lösung mit dem Ammoniak jedenfalls ein komplexes Kation bildet; ob es daneben in geringem Maasse etwa im Anion steht, soll nicht unbedingt verneint werden. Wiederholte Versuche ergaben analoge Resultate. So wurde gefunden:

a) für die nach der Anodenseite übertretende Menge Eisen,

1. ohne Strom 0,82 ccm $SnCl_2$,
2. mit „ 0,5 „ „

b) für die nach der Kathodenseite gewanderte Menge,

1. ohne Strom 0,74 ccm $SnCl_2$,
2. mit „ 0,92 „ „

Was nun die Frage nach der chemischen Natur des Produktes anlangt, welches aus der Ammonnitratlösung beim Erhitzen fällt, so ergab sich zunächst, dass dasselbe nach folgender Vorschrift[1]) völlig ebenso, wie beim Kochen der elektrochemisch bereiteten Kathodenlösung erhalten wurde.

21 g krystallisierten Eisenvitriol löse man in 220 g Wasser und koche nach Zugabe von 22 g 20prozentigem Ammoniak. In die siedende Lösung trage man 2,55 g Salpeter, in möglichst wenig Wasser gelöst, langsam ein und lasse das Ganze etwa eine Viertelstunde kräftig im Sieden.

Das schwere, schwarze Produkt senkt sich schnell zu Boden und kann durch mehrmaliges Dekantieren mit heissem Wasser in kurzer Zeit gereinigt werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Eine Oxydation durch lufthaltiges Wasser ist nicht zu befürchten. Dieses Eisenoxyduloxyd ist in trockenem Zustande, wie unter Wasser, vollständig beständig. Die wichtigsten Eigenschaften sind die folgenden.

Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz bei allen Vergrösserungen amorph; sie ist schon unter Wasser magnetisch und wird in der Kälte von Salpetersäure 1 : 3, von Schwefelsäure 1 : 5, von 50prozentiger Essigsäure so gut wie nicht, von verdünnter Salzsäure 1 : 3 nur sehr langsam angegriffen. Gegen Aetzalkalilauge ist sie auch in der Siedehitze dauernd beständig. Konzentrierte Salzsäure löst die Verbindung ziemlich rasch und vollständig klar; Schwefelsäure 1 : 1 und ähnliche Konzentrationen wirken langsam in der Wärme. Wie das braune, magnetische Oxyduloxyd Fe_3O_4, lässt sich auch dieses schwarze Fe_8O_{11} in der Hitze im Wasserstoffstrom leicht zu metallischem Eisen reduzieren, durch Glühen an der Luft in Fe_2O_3 überführen.

Zu der Bereitungsvorschrift ist folgendes anzumerken:

Wenn man das Ammoniak teilweise oder ganz durch Kalk oder Natronlauge zu vertreten sucht, so erhält man kein rein schwarzes Präparat. Vermindert man das 20prozentige Ammoniak von 22 g auf 15 g bei sonst gleichen Mengen, so erfolgt die Reaktion träge und unvollständig. Verwendet man zwar Ammoniak, aber keinen Salpeter, vielmehr Mischungen von Eisenvitriol, Ammoniak und Ferrisulfatlösung, so werden bei den wechselndsten Bedingungen immer unbefriedigende Fällungen erhalten. Wird in der obigen Vorschrift die Salpetermenge nur halb so gross gewählt, so bleiben erhebliche Mengen des Eisens als Oxydulhydrat zurück.

1) Dieselbe wurde gemeinschaftlich von Herrn Professor Haber und mir ausgearbeitet.

Man wird nun fragen, wie die Reaktion verläuft. Wie schon eingangs erwähnt, hat die entstehende Verbindung die Zusammensetzung $2FeO, 3Fe_2O_3$, also Fe_8O_{11}. Mithin verlangen 8 Mol $FeSO_4 + 7$ aq. 3 Atome Sauerstoff zur Ueberführung. Jene 21 g krystallisierten Eisenvitriols fordern demnach:

1. 2,865 g Nitrat, wenn dies übergeht in Nitrit,
2. 1,432 „ „ „ „ „ „ Stickoxydul,
3. 1,146 „ „ „ „ „ „ Stickstoff,
4. 0,955 „ „ „ „ „ „ Hydroxylamin,
5. 0,716 „ „ „ „ „ „ Ammoniak.

Hydroxylamin ist als ausgeschlossen zu betrachten. Es reduziert sich, wie Haber[1]) gezeigt hat, durch alkalisches Eisenhydroxydul, ausserordentlich leicht. Die Entstehung von Ammoniak würde zur Folge haben, dass die nach Versuchsschluss vorhandene Ammoniakmenge im Vergleich zur angewandten einen Zuwachs aufweist, welcher für 100 g angewandten Eisenvitriol 0,5728 g Ammoniak erreicht. Ein erheblicher Verlust an Ammoniak würde hingegen eintreten, wenn bei der Einwirkung des Salpeters auf die ammoniakalische Eisenoxydullösung die Reduktion zu Nitrit führte, und dieses entstehende Nitrit mit dem vorhandenen Ammoniak Ammoniumnitrit liefern sollte, welches in Stickstoff und Wasser zerfiele.

Es wurden zwei Versuche unternommen, indem 83,4 g krystallisierter Eisenvitriol, 89,5 g Ammoniak (18,69 %), 10,1 g Salpeter und 900 g Wasser benutzt wurden. Von der angewandten Ammoniakmenge, 16,73 g, wurden in dem mit titrierter Säure beschickten Vorlagen wiedergefunden, in einem Fall 17,16 g, und im andern 16,45 g Ammoniak.

Da diese Zahlen sehr nahe dem Betrage der angewandten Ammoniakmenge liegen, so lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, dass der Salpeter bis zum Ammoniak reduziert wird, aber soviel kann man mit Gewissheit den Daten entnehmen, dass bei der Reduktion entstehendes Nitrit nicht durch weitere Reaktion mit vorhandenem Ammoniak in erheblichem Umfange unter Bildung von Stickstoff und Wasser verbraucht wird. Wenn die Reduktion des Salpeters nur bis zum Nitrit führt, so müsste dieses mithin bestehen bleiben und reichlich nachweisbar sein. Die in der Vorschrift angegebene Salpetermenge dürfte dann nicht einmal ganz zureichen. Nun wurde folgender Versuch angestellt: Zu einer aus 41,7 g krystallisiertem Eisenvitriol, 44,8 g Ammoniak (18,69 prozentiges) und 450 g Wasser bereiteten Eisenoxydullösung wurde nur die Hälfte der in der Bereitungsvorschrift angegebenen Salpetermenge in der Siedehitze zugegeben. Wie schon erwähnt, blieben demzufolge reichliche Mengen gelösten Eisens von der Reaktion unberührt. Trotzdem gab die vom Eisen befreite Lösung deutlich die Nitrit-Nitratreaktion, während die Nitritreaktion allein schwach war. Daraus geht offenbar hervor, dass die Reduktion des Salpeters nicht beim Nitrit stehen bleibt, denn sonst hätte man eine starke Menge davon finden müssen, sondern darüber hinaus reicht. Anderseits bekundet die Anwesenheit von Nitrat, dass die Reaktion nur glatt und gut verläuft bei erheblichem Ueberschuss an Salpeter.

Was die analytische Zusammensetzung des gefällten Produktes anlangt, so wurden verschiedene Wege zur Ermittlung derselben beschritten.

Zunächst wurde mit Schwefelsäure in wechselnder Konzentration die Verbindung in einem Kölbchen mit Bunsenventil bis zum Verschwinden sämtlicher schwarzen Teilchen erhitzt, die entstandene Eisenoxyduloxydlösung mit Kaliumpermanganat titriert, mit Zink reduziert und die reduzierte Lösung von neuem mit Permanganat titriert. Die zweite Titration giebt offenbar die gesamte Eisenmenge an, die erste die vorhandene Menge des Oxyduls. Diese beiden Zahlen verhalten sich, wenn die Substanz die Zusammensetzung Fe_3O_4 hat, wie 3:1, wenn sie die Zusammensetzung Fe_8O_{11} besitzt, wie 4:1. Gefunden wurden die Werte:

3,91 : 1,
3,86 : 1,
3,89 : 1,
3,87 : 1.

Die Abweichungen vom Verhältnis 4:1 konnten davon herrühren, dass die Substanz nicht ganz einheitlich war. Sie wurde deshalb durch Schlämmen in verschiedene Teile zerlegt. Diese erwiesen sich aber als völlig gleich zusammengesetzt. Es ergaben die Werte für den

leichtesten Teil	3,94 : 1,
mittleren „	3,87 : 1,
schwersten „	3,93 : 1.

1) F. Haber, Notiz über Oxydation durch Hydroxylamin, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1896, 2444.

Indessen war bei dieser Untersuchungsweise die Quelle einer analytischen Störung dadurch gegeben, dass sich ein schwerlösliches, weisses Salz bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Eisenverbindung bildete, welches wohl das bekannte wasserfreie Eisenoxydsulfat darstellt. Es ist deutlich, dass Abweichungen in dem beobachteten Sinne auftreten müssen, wenn dieses Salz im Laufe der Analyse nicht vollständig in Lösung geht und dementsprechend nicht ganz durch Zink zu Eisenoxydulsulfat reduziert wird. — Ich wählte deshalb für weitere Bestimmungen die Zinnchlorürmethode, indem ich die Substanz ohne jedwede Erwärmung in konzentrierter Salzsäure in Lösung brachte, das vorhandene Oxyd durch Zinnchlorür reduzierte und sodann in einer gleichen, mit Chlorkalk oxydierten Probe das gesamte Eisen, nach Verjagen des freien Chlores, mit derselben Zinnchlorürlösung mass. Jetzt fand sich das Verhältnis des Oxydes zum Gesamteisengehalt, welches bei der Formel Fe_3O_4 betragen sollte 2 : 3, bei der Formel Fe_8O_{11} aber 3 : 4:

1. 3,02 : 4,
2. 2,99 : 4,
3. 3,01 : 4,
4. 3,00 : 4,
5. 2,99 : 4,
6. 3,00 : 4,
7. 3,04 : 4,
8. 2,93 : 4.

Die untersuchten Proben waren bei Nr. 1, 2, 3, 5, 6, 7 einem zu Beginn der Untersuchungen in etwas grösserer Menge hergestellten Produkte entnommen. Nr. 4 zeigt die Zusammensetzung eines mit folgenden Mengen erhaltenen Präparates:

Krystallisierter Eisenvitriol .	21 g,
19prozentiges Ammoniak . .	22 „
Salpeter	2,55,
Wasser	320 g.

Durch Nr. 8 schliesslich ist die Zusammensetzung eines Produktes wiedergegeben, das nach der oft erwähnten Vorschrift fabrikmässig bereitet wurde.

Gelegentlich wurden auch die durch Abänderungen der bewährten Bereitungsvorschrift erhaltenen, mehr braunstichigen Präparate untersucht, und ihre Zusammensetzung durchweg dem braunen Fe_3O_4 genähert gefunden. Die Farbentöne, welche man beim Anreiben des Materials mit Leinöl in der Durchsicht erhält, sind ein scharfes Kriterium für das analytische Verteilungsverhältnis von Oxydul und Oxyd.

Zur Kontrolle der Bestimmungsmethode wurde schliesslich das gewöhnliche Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 nach der ursprünglich von **Wöhler**[1]) angegebenen, von **Lefort** modifizierten Vorschrift bereitet und in derselben Weise analysiert. Dabei fand sich das Verhältnis von Oxyd zu Gesamteisen gleich

2,06 : 3,
2,01 : 3,
2,04 : 3.

Zu beachten ist, dass bei diesem Produkt, wenn man es unvorsichtig bereitet und dann analysiert, die Werte leicht durch beigemengtes $Fe(OH)_3$ getrübt sein können, so dass das Verhältnis von Oxyd zu Gesamteisen jenes in Fe_8O_{11} sogar übersteigt. Das trat besonders dann ein, wenn bei der Bereitung nicht intensiv eine geraume Zeit gekocht wurde, oder wenn das fertige Produkt zu lange mit lufthaltigem Wasser in Berührung war. Man erkennt den mangelhaften Ausfall des Versuches daran, dass der Niederschlag dann nicht mehr so schwer erscheint, und dass er längere Zeit in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Auch durch magnetische Kraft lässt es sich nicht mehr in demselben Maasse beeinflussen. In diesem Verhalten liegt eine charakteristische Verschiedenheit der rein schwarzen Verbindung gegenüber, welche niemals eine ähnliche Unbeständigkeit erkennen liess.

Schliesslich wurde das Ergebnis der titrimetrischen Eisengehaltsbestimmung kontrolliert durch gewichtsanalytische Glühbestimmungen, wobei das gesamte Eisen als Fe_2O_3 zur Wägung kam. Die Resultate sind:

Gesamteisen durch Glühen gefunden 67,556 %.
(Mittel aus drei Bestimmungen.)
Gesamteisen durch Titration gefunden 67,318 %.

Einige Monate später wurde in ein und demselben Produkt gefunden:

Gesamteisen durch Glühen gefunden 70,288 %.
(Mittel aus vier Bestimmungen.)
Gesamteisen durch Titration gefunden 70,219 %.

1) Siehe obige Litteraturangaben.



Die Glühbestimmungen ergaben durchweg etwas höhere Werte, was davon herrührt, dass die zum Vergleich herangezogenen Titrationen in schwefelsauren Lösungen ausgeführt worden waren, welche jene oben erwähnte Trübung durch wasserfreies Eisenoxydsulfat zeigten

Die Formel $Fe_8 O_{11}$ verlangt 71,79 % *Fe*. Das untersuchte Präparat, welches in lufttrockenem Zustande zur Analyse gelangte, enthielt mithin nach der Bereitung 5,9 % Wasser, ein Vierteljahr später noch 2,01 %. Eine Bestimmung aus jüngster Zeit — etwa 1½ Jahre von der ersten getrennt — ergab noch 1,7 % Wasser. Dieselbe wurde in der Weise vorgenommen, dass 0,7179 g metallisches Eisen einerseits, 1 g des schwarzen Eisenoxyduloxyds anderseits in Salzsäure gelöst, und nach Oxydation durch Chlorkalk mittels ein und derselben $SnCl_2$-Lösung von unbekanntem Gehalt titriert wurde. Da der theoretische Eisengehalt von $Fe_8 O_{11}$ 71,79 % beträgt, so konnte aus der Differenz der $SnCl_2$-Mengen der Wassergehalt der Verbindung leicht durch Rechnung entnommen werden.

Als Resultate dieser Untersuchung sind zu bezeichnen:

1. Die von Haber mitgeteilten Eigentümlichkeiten im Verhalten einer Eisenkathode in Ammonnitratlösung werden bestätigt.

2. Metallisches Eisen wird von gesättigter Lösung des Ammonnitrates in Ammoniak zu Ferroammonnitrat unter Gasentwickelung gelöst.

Andere Ammonsalze äussern diese Wirkung in geringerem Maasse.

Feine Verteilung des Eisens und Anwendung von Wärme begünstigen den Vorgang.

3. Der kathodische Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung erklärt sich aus der Thatsache, dass bei Stromdurchgang eine an Ammoniak und Ammonnitrat reiche Lösung an der Kathode sich ausbildet.

4. Die Ferroammonnitratlösung in Ammoniak enthält das Eisen wesentlich oder vollständig in Form eines komplexen Kations.

5. Beim Erhitzen fällt aus dieser Lösung ein magnetisches Eisenoxyduloxyd der Formel $2FeO, 3Fe_2O_3$, welches von dem geläufigen Oxyduloxyd Fe_3O_4 äusserlich besonders durch die Farbe verschieden ist. Es ist nicht wie letzteres braunschwarz, sondern tiefschwarz mit bläulichem Stich.

Karlsruhe, 15. Mai 1901.

(Eingegangen: 20. Mai.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DES *o*-NITROANTHRACHINON ZU *o*-AMIDOANTHRACHINON.

Von *Joh. Möller*.



Ueber die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper sind eine ganze Reihe erfolgreicher und interessanter Versuche in den letzten Jahren durchgeführt worden. Die bekannten Arbeiten über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols und seiner Homologen in saurer und alkalischer Lösung von Elbs, Gattermann, Häussermann und Löb haben zum Teil gezeigt, wie sich unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen jede einzelne Phase der Reduktion bis zum Anilin, bezw. dessen Homologen herab fixieren lässt. In der Naphthalinreihe beschränkt sich die Zahl der Nitroderivate, welche bislang der elektrolytischen Reduktion unterworfen wurden, nur auf wenige. Zwischenphasen der Reduktion sind bisher nur für den α-Nitro-β-Naphthyläthyläther bekannt, aus demselben wurde in schwach alkalischer Lösung von Rohde[1]) der α-Azoxy-β-Naphthyläthyläther erhalten. Von Nitroderivaten der Anthracengruppe ist ein Dinitroanthrachinon, in rauchender Schwefelsäure gelöst, durch elektrolytische Reduktion in blaue Beizenfarbstoffe[2]) verwandelt, ferner sind aus Nitroanthrachinon bei Anwendung von Wechselströmen Alizarinamid, bei Gegenwart von Glycerin, Mannit u. s. w. blaue, resp. grüne Reduktionsprodukte erhalten worden[3]). Die Reduktion dieser Körper zu den

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 341.

2) D. R.-P. Nr. 92800 und 92998 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

3) Weizmann, Franz. Pat.; vergl. Löb, „Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen", 49, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1899; ferner Peters, „Angewandte Elektrochemie" 3, 154, Verlag von A. Hartleben, Wien 1898.



betreffenden Amidoderivaten ist jedoch noch nicht durchgeführt worden, und ich stellte mir daher die Aufgabe, hierüber Versuche anzustellen.

Ich ging, zunächst vom *o*-Nithroanthrachinon aus und reduzierte es in saurer Lösung zum *o*-Amidoanthrachinon.

Das für diesen Zweck nötige, reine *o*-Nitroanthrachinon stellte ich mir durch Nitrieren von Anthrachinon und Trennung des dabei ebenfalls entstehenden Dinitrokörpers vom Mononitrokörper durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol nach den Angaben von Römer[1]) her. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es dann leicht in reinem Zustande. Das *o*-Nitroanthrachinon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, für die elektrolytische Reduktion empfahl sich am besten die alkoholische Lösung. Ich verfuhr daher so, dass ich je 1 g des Nitrokörpers in 270 g Alkohol unter Zusatz von 30 g konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme auflöste und als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung einer Platinelektrode und eines Diaphragma mit $E = 3$ bis $3.5\ v$ und D qdm = 1 Amp. der Elektrolyse unterwarf. Als Anodenflüssigkeit im Diaphragma wurde verdünnte Schwefelsäure (1:10) und ebenfalls eine Platinelektrode verwandt. Die Temperatur betrug zu Anfang der Elektrolyse 50°, während des Fortganges derselben wurde nicht weiter erwärmt, was zur Folge hatte, dass sich etwas *o*-Nitroanthrachinon ausschied. Wenn man die Kathodenflüssigkeit jedoch bisweilen umrührt, geht dasselbe im Laufe der Reduktion von selbst wieder in Lösung.

Die anfangs gelbe Kathodenflüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit tiefrot, was wahrscheinlich durch Bildung des Amidoanthrachinons hervorgerufen wird. Die charakteristische grüne Färbung, welche bei der chemischen Reduktion des Nitroanthrachinon[2]) durch Zinnoxydulkali intermediär auftritt und nach Schmidt und Gattermann[3]) auf das Entstehen von *o*-Hydroxylaminanthrachinon zurückzuführen ist, konnte ich bei der elektrolytischen Reduktion unter den angegebenen Bedingungen nicht konstatieren. Falls ein Hydroxylaminderivat als Zwischenstufe der Reduktion auftritt, so würde wohl Umlagerung in das isomere *p*-Oxy-*o*-Amidoanthrachinon erfolgen, wie solches bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper in saurer Lösung (Gattermannsche Reaktion) vielfach beobachtet wurde.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der grösste Teil des Alkohols aus der Kathodenflüssigkeit abdestilliert, der Rest in die fünffache Menge Wasser gegossen und der reichlich entstandene dunkelrote, flockige Niederschlag abgesogen. Das alkoholisch-wässerige Filtrat ist hellrot gefärbt. Durch Auflösen des Niederschlages in konzentrierter Salzsäure und Fällen mit Wasser, darauffolgendes Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man schöne, rote Krystalle von *o*-Amidoanthrachinon. Beim vorsichtigen Sublimieren des getrockneten Niederschlages resultiert die Amidoverbindung in prachtvoll tiefroten, glänzenden Nadeln. Zur Identifizierung wurde dieses auf elektrolytischem Wege erhaltene *o*-Amidoanthrachinon mit dem nach Römer[1]) durch Reduktion mit Zinnoxydulkali aus *o*-Nitroanthrachinon erhältlichen Körper bezüglich seiner Eigenschaften verglichen. Es stimmte mit demselben vollkommen überein. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahl:

0,1532 g Substanz gab 8,8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 750 mm = 6,5 % N.

Die Formel $C_{14}H_9O_2N$ verlangt 6,3 % N. Das *o*-Amidoanthrachinon erwies sich als unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit rotgelber, in konzentrierter Schwefelsäure mit reingelber Farbe. Die Lösung in konzentrierter Salzsäure ist farblos, auf Wasserzusatz zerfällt das gebildete salzsaure Salz wieder in seine Komponenten, die freie Base fällt als feiner roter Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendiert ist, aus. Den Schmelzpunkt fand ich bei 241°[2]). Ferner stellte ich aus dem Amidokörper durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid das Acetylorthoamidoanthrachinon[3]), und durch Einwirkung von salpetriger Säure das Erythrooxyanthra-

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1788.
2) Römer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1790.
3) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2934 und 2943.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1790.
2) Römer giebt denselben auf 241° (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1790) an, Graebe und Blumenfeld auf 242 bis 243° (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1117).
3) Graebe und Blumenfeld, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1117.



chinon[1]) her, deren Eigenschaften mit den in der Litteratur angegebenen übereinstimmen. Die Ausbeute an *o*-Amidoanthrachinon betrug etwa 70% der Theorie.

Neben dem Amidokörper scheint bei der elektrolytischen Reduktion unter den angegebenen Bedingungen noch ein farbstoffartiger Körper zu entstehen, denn beim Auflösen des aus der Kathodenflüssigkeit durch Fällen mit Wasser erhaltenen Niederschlages in konzentrierter Salzsäure entsteht eine rote Lösung, auch Natronlauge löst denselben spurenweise zu einer violett gefärbten Flüssigkeit auf. Bei dem reinen *o*-Amidoanthrachinon ist dieses nicht der Fall. Vielleicht liegt hier eine Zwischenstufe der elektrolytischen Reduktion, ein *p*-Oxy-*o*-Amidoanthrachinon, also Chinizarinabkömmling, vor. Seine Bildung könnte man sich, wie bereits vorher erwähnt, durch Umlagerung des intermediär wahrscheinlich auftretenden *o*-Hydroxylaminanthrachinon erklären. Die Isolierung eines solchen Körpers oder überhaupt einer Zwischenphase der Reduktion gelang mir jedoch bislang nicht.

Ich beabsichtige die vorstehenden Untersuchungen für das *o*-Nitroanthrachinon in alkalischer Lösung auszuführen und auf einige Dinitroderivate des Anthrachinon auszudehnen.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

(Eingegangen: 19. Mai.)

1) Römer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1793

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Quantitative Vorlesungsversuche über Elektrochemie. W. L. Miller und F. B. Kenrick, Journ. of phys. Chemistry **4**, 599 618 (1900). Verff. beschreiben zunächst ein Instrument, welches Leitfähigkeiten, Widerstände, Spannung, Stromstärke direkt abzulesen und dem Auditorium sichtbar zu machen gestattet. Wird das in der Wheastoneschen Brücke als Nullinstrument dienende Galvanometer nach irgend einer Seite abgelenkt, so wird ein Kontakt geschlossen, der die Drehung einer Scheibe, auf der der Vergleichswiderstand angeordnet ist, so lange veranlasst, bis das Galvanometer auf Null einsteht. An der Widerstandsscheibe ist ein Zeiger befestigt, der die Grösse des Widerstandes (resp. der Spannung, Stromstärke) auf einem Zifferblatt anzeigt. (Figur und genauere Beschreibung siehe Jahrb. f. Elektrochemie 7, 15.)

Die von Verff. beschriebenen Vorlesungsversuche sind folgende. 1. Elektrolyse, Strom, Widerstand. Zwei Elektrolysenzellen, eine mit $1 H_2SO_4$ zu $5 H_2O$, die andere mit einer Säure von 1:40 gefüllt, werden mit einer Glühlampe von 110 Volt in Serie geschaltet. Strom und Wasserstoffentwicklung sind in beiden gleich, Spannungen werden an dem oben beschriebenen Apparat wie 1:22 gefunden. 2. Elektrochemisches Aequivalent. Zwei **U**-Rohre, die unten einen Verschluss haben, der die beiden Schenkel voneinander trennt, mit Natriumchlorid-, resp. Salpeterlösung gefüllt, und ein Gasvoltameter werden in Serie an 220 Volt angeschlossen. Sind etwa 10 ccm Wasserstoff entwickelt, so schliesst man die Hähne in den **U**-Rohren und titriert das Alkali mit 0,02 n. Säure, mit etwas Lackmus gefärbt und aus zwei aneinander befestigten Pipetten, so dass man an der Standhöhe direkt die Säuremengen vergleichen kann; dieselben werden dann rechnerisch mit dem Wasserstoff verglichen. — Im ganzen sind 15 Versuche beschrieben, die nur zum Teil neues bieten. 7. Leitfähigkeit, Konzentration, Ostwalds Gesetz. Eine Zelle von den Dimensionen $1 \times 10 \times 50$ ccm enthält, auf Glasplatten geklebt, die Platinelektroden 1×50. Die Wände 10×50 sind aus Glas, das Ganze wird durch einen Holzrahmen zusammengehalten. Wenn 25 ccm 0,004 n. Salzsäure eingegossen wird, so zeigt der eingangs dieses Referates beschriebene Apparat direkt die Leitfähigkeit an in Ω^{-1}. Hinzufügen von Wasser ändert die Leitfähigkeit nicht. Werden jedoch 25 ccm 1,0 n. Säure genommen und das Volumen durch Wasser auf 50, 100, 200, 400 ccm erhöht, so zeigt sich, dass die Leitfähigkeit proportional der Quadratwurzel des Volumens ist. 8. Isohydrische Lösungen. Man bereitet isohydrische Lösungen von Essig- und Salzsäure, indem man zu 25 ccm 1,0 n. Essigsäure in der Zelle, die in Versuch 7 beschrieben ist, Wasser fügt, bis sie ebensogut leitet, als 25 ccm 0,004 n. Salzsäure in demselben Apparat. Fügt man dann soviel Wasser zu der Salzsäure, bis ihr Volumen gleich dem der Essigsäure ist, und mischt die beiden Lösungen, so ist die Leitfähigkeit der Mischung gleich der Summe der Leitfähigkeiten der ungemischten Säuren. Werden konzentriertere Lösungen gemischt, ist die Summe geringer, bei verdünnteren Lösungen grösser. Die Differenzen stehen in Uebereinstimmung mit der Berechnung. H. D.



Neue Form elektrischer Widerstände. Feussner. Elektrot. Zeitschr. **20** (1899). Verf. wickelt platt gewalzten Konstantandraht auf Glimmerscheiben und befestigt sie mit Lack. Stärkere Drähte werden gewellt und sitzen so von selber fest. Solche Widerstandssätze sind frei von Induktion und vertragen ganz erhebliche Belastung. H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Die Fabrikation von Carborundum an den Niagarafällen. Zeitschr. f. Calciumcarbid-Fabrikation und Acetyl.-Bel. **5**, 63, 64 (1901). 1000 Pferdekräfte in Form eines Stromes von 100 bis 250 Volt wirken 36 Stunden lang in bekannter Weise auf das Gemisch von 60% Sandstein, 40% Koks, etwas Kochsalz und Sägespäne, wodurch etwa 4000 Pfund Carborundum erzeugt werden. Der Querschnitt eines so auf 2500 bis 3000° erhitzten Ofens hat dann folgendes Aussehen. Im Centrum befindet sich der Docht aus Koks, der jetzt aus reinem Kohlenstoff besteht, da alle Beimengungen ausgetrieben sind. Um den Docht befindet sich eine Schicht von 25 bis 30 cm Dicke, die aus prachtvoll gefärbten Carborundumkrystallen besteht. Auf diese Schicht folgt eine dünne Schicht von 7,5 cm Dicke, welche aus amorphem Carborundum besteht und durch eine feste Kruste von amorphem Carborundum umgeben ist, die unmittelbar an unverändertes Gemisch grenzt. H. D.

Cobaltsilicid, *CoSi*, dem Eisensilicid sehr ähnlich, wurde von P. Lebeau, Compt. rend. **132**, 556—558, 1901, im elektrischen Ofen dargestellt. H. D.

SPRECHSAAL.

Berichtigung.

In dem Vortrage: „Ueber die Bildung von überchlorsauren Salzen" sind zwei sinnstörende Druckfehler stehen geblieben, welche wie folgt zu korrigieren sind:

Seite 640, Spalte 2, Zeile 27 v. o.: statt „nachdem fast alles Chlorat", ist zu lesen: „nachdem fast alles Chlorid".

Seite 641, Spalte 1, Zeile 18 v. o.: statt „0,9 g im Liter", ist zu lesen: „9,0 g im Liter". F. Winteler.

An die Redaktion der Zeitschr. für Elektrochemie.

Wenn wir auch Herrn Dr. Naber für seinen Hinweis auf den uns bisher unbekannten hübschen Apparat und eine gewisse Priorität von Guthrie dankbar sind, so sei doch bemerkt, dass sich unser Ampèremanometer von dem Apparate Guthries dadurch vorteilhaft unterscheidet, dass Guthrie die elektrolysierten Gase durch ein kapillares Loch, wir dagegen nach dem Vorgange Ostwalds bei seinen Chromversuchen durch ein kapillares Rohr entweichen lassen. Erst hierdurch ist in unserem Apparate eine leichte und einfache Justierung der Manometerskala durch die leicht variable und dem Druck proportionale Rohrlänge möglich, während die Oeffnung des Guthrieschen Apparates nicht so einfach für eine beliebige Manometerskala justierbar sein dürfte.

Leipzig, im Juni 1901. G. Bredig und O. Hahn.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 439. Westhausser, jetzt: Dr. phil., Tübingen, Neckarstrasse 17.
„ 445. Bredig, jetzt: Leipzig-R., Johannisallee 11.
„ 491. Rehländer, jetzt: Griesheim a. M., Luisenstrasse 11.
„ 664. Knudsen (ab 1. 7. 01): Bremen, Rheinstr. 6.
„ 694. Demmering, jetzt: Schwanheim a. M.
„ 723. Rieder, jetzt: techn. Chemiker, Zürich (Unterstrass), Seminarstrasse 7.

Gestorben.

Nr. 328. Ohlendorff.

Ausgetreten.

Nr. 561. Heiberg, per 30. 6. 1901.
„ 589. Oberrealschule Essen, per 30. 6. 01.

Diesem Hefte liegt eine Postanweisung zur Zahlung des Mitgliedbeitrages für 1901/02 bei.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 53. 4. Juli 1901. VII. Jahrgang.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER D'ARSONVAL-GALVANOMETER.

Von *G. Kümmell.*



In der Zeitschrift für Elektrochemie [1]) hat Des Coudres die Konstruktionsgrundsätze und Leistungsfähigkeit unserer Spiegelgalvanometer einer theoretischen Betrachtung unterzogen. Vornehmlich sind die für die d'Arsonval-Galvanometer aufgestellten Formeln von Wichtigkeit insofern, als die Instrumente eine bequeme Handhabung gestatten. Heute, wo wir fast überall den elektrischen Strom zu Kraft- oder Beleuchtungszwecken in der Nähe unserer Laboratorien, wenn nicht in diesen selbst vorfinden, ist die Anwendung der Galvanometer mit beweglichem Magnetsystem eine beschränkte, während die Galvanometer mit beweglichem Stromrahmen vermöge ihrer Unempfindlichkeit gegen äussere Ströme in den meisten Fällen an ihrer Verwendbarkeit keine Einbusse erleiden.

Es ist bekannt, dass der Hauptfehler der d'Arsonval-Galvanometer in der in den meisten Fällen übergrossen Dämpfung liegt, wenn der Widerstand des äusseren Stromkreises zu klein ist.

Das der Bewegung widerstehende Drehungsmoment setzt Des Coudres $p = \frac{(Hf)^2}{W \cdot 10^9}$, worin H Feldstärke, f Windungsfläche, W Widerstand des gesamten Stromkreises in Ohm bedeutet; der Einfluss der Dämpfungskonstanten p wird gegeben durch $T = 2\pi \frac{K}{\sqrt{Kd - {}^1/_4 p^2}}$, K Trägheitsmoment, d Direktionskraft. Unter T ist hier die Zeit verstanden, welche verfliesst, bis derselbe Umkehrpunkt wieder erreicht ist, T ist also doppelt so gross, als man es gewöhnlich zu bestimmen pflegt.

Nach Versuchen der Reichsanstalt seien die Instrumente am brauchbarsten, wenn T, die Dauer der gedämpften Schwingung, das Doppelte von τ, der Schwingungsdauer im offenen Stromkreis, ist, d. h. es wird

$$T = 2\tau;\ p = \sqrt{3Kd} = \frac{(Hf)^2}{W \cdot 10^9},$$

oder $W = \frac{(Hf)^2}{10^9 \sqrt{3Kd}}$. Praktisch unterscheidet sich dies nur wenig vom Punkte der Aperiodicität, für den

$$T = \infty;\ p = 2\sqrt{Kd};\ W_{ap} = \frac{(Hf)^2}{10^9 \cdot 2 \cdot \sqrt{Kd}} \text{ wird.}$$

Dieser kritische Widerstand W_{ap} wurde für einige weit verbreitete Instrumente, wie sie in

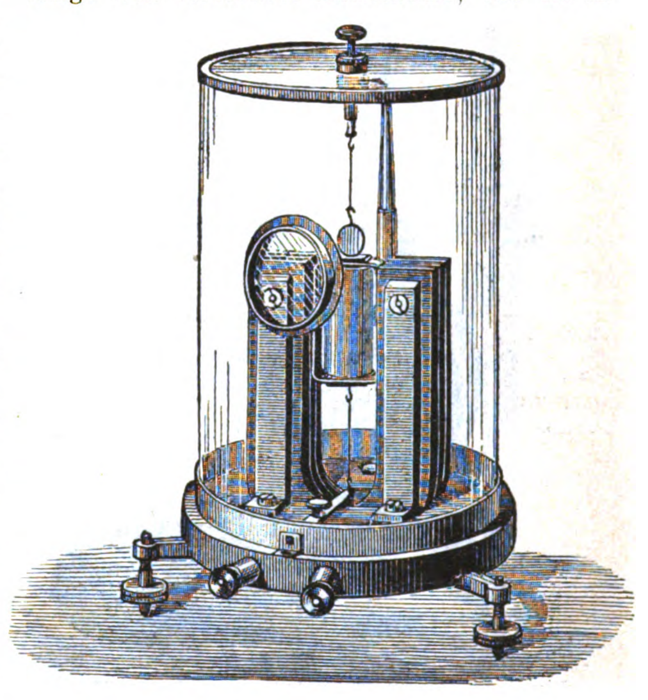


Fig. 241. Galvanometer von Carpentier.

folgendem genannt sind, ermittelt und mit dem nach der Formel berechneten Werte verglichen.

Von den Konstanten wurde K und d auf die bekannte Weise bestimmt, die Feldstärke H durch Herausziehen einer feinen Drahtschlinge zwischen den Polen des Magneten; f wurde mir entweder von den betreffenden Verfertigern mitgeteilt, oder bestimmt durch Hineinbringen der Spule in ein Feld von bekannter Stärke. Der kritische Widerstand, wie er bestimmt wurde, gilt für den Punkt, bei dem noch eben eine äusserst geringe Neigung zur Umkehr wahrzunehmen war.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**; Heft 19 bis 23, 1896/97.

1. Galvanometer von Carpentier, siehe Fig. 241 [1]).

Empfindlichkeit e (= Stromstärke, die 1 mm Ausschlag bei 2 m Skalenabstand ergiebt) bei dem Originalaufhängedraht von 0,2 mm Durchmesser $e = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Nach Einziehen eines neuen Silberdrahtes von 0,1 mm $e = 6 \cdot 10^{-8}$: innerer Widerstand 206 Ω;

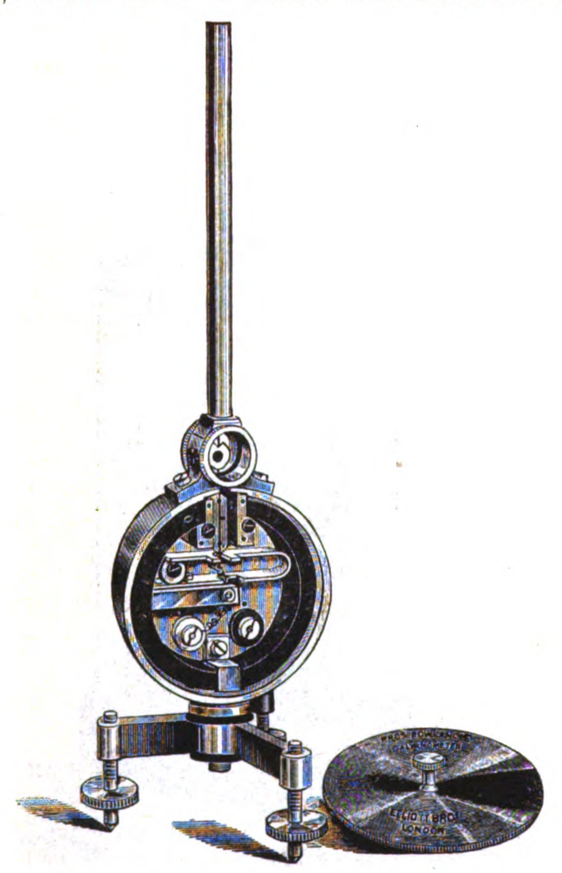


Fig. 242. Galvanometer von Elliot Brothers.

$K = 12{,}35$ qcm/g; $d = 168{,}72$; $\tau = 1{,}70$ Sek; $H = 861$; $f = 8057$ (empirisch bestimmt).

Die Bestimmung des äusseren kritischen Widerstandes zeigte sich insofern als nicht so einfach, als derselbe sich abhängig erwies von dem Ausschlag, wohl eine Folge der inneren Reibung und der unvollkommenen Homogenität des magnetischen Feldes; so ergab sich für:

Ausschlag	6	13	27	46	165 mm,
W_a	1080	900	820	710	630 Ω,

und für einen mittleren Ausschlag von 40 mm

$$W_a = 730 \, \Omega.$$

1) Die Abbildungen der Galvanometer sind die von den Verfertigern selbst im Katalog oder der Beschreibung gegebenen.

Nach der Formel berechnet sich $W_{ap} = 527$. Der innere Widerstand ist = 206; also finden wir

$$W_{ap} = 206 + 730 = 936.$$

2. Galvanometer von Elliot Brothers, siehe Fig. 242. $e = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$; innerer Widerstand = 756 Ω; $K = 1{,}14$; $\tau = 3{,}50$; $d = 3{,}6740 \cdot 4$; $H = 272$; $f = 3461$ (empirisch bestimmt).

Die Bestimmung des aperiodischen Widerstandes war hinfällig, indem das Instrument auch bei Kurzschluss nicht aperiodisch wird.

Nach der Formel berechnet sich W_{ap} zu 217 Ω.

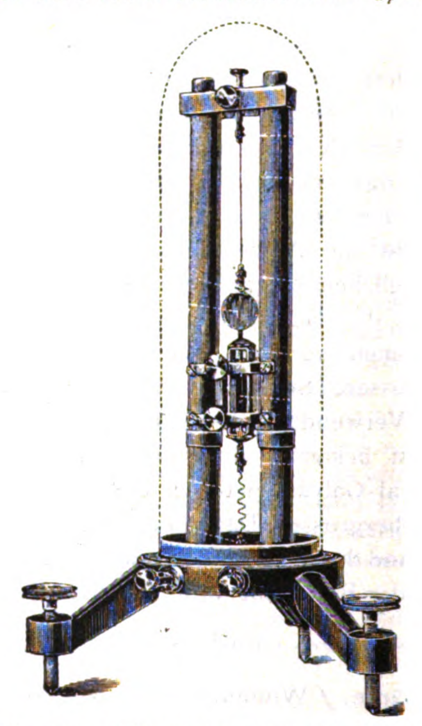


Fig. 243. Galvanometer von Edelmann.

3. Galvanometer von Edelmann, siehe Fig. 243. $e = 6 \cdot 10^{-9}$; innerer Widerstand = 292; $K = 2{,}244$; $\tau = 4{,}07$; $d = 5{,}348$; $H = 428$; $f = 4368$ (ausgemessen nach Mitteilung der Firma).

Die Bestimmung des äusseren aperiodischen Widerstandes litt auch hier unter der Abhängigkeit desselben vom Ausschlag:

Ausschlag	10	20	40	100	200 mm,
W_a	700	630	550	520	500 Ω.

Mittelwert für 40 mm: 550 Ω.

Nach der Formel berechnet sich der aperiodische Widerstand zu 504 Ω; $W_i + W_a$ gefunden = 837 Ω.

4. Galvanometer von Hartmann & Braun, siehe Fig. 244. Auf derselben Spule befinden

sich zwei Windungen, eine von dickem Draht (I) und eine von dünnem Draht (II).

I. $e_I = 2 \cdot 10^{-8}$; $W_i = 3,94\ \Omega$; $f_1 = 376,7$,
II. $e_I = 1,3 \cdot 10^{-9}$; $W_i = 467\ \Omega$; $f_2 = 5606$.
$K = 574$; $\tau = 11,45$; $D = 1,647$; $H = 540$.

Der äussere Widerstand, bei dem die Schwingung aperiodisch wird, betrug für:

Ausschlag		10	20	40	100	200 mm.
W_a	I.	7	6	6	5	5 Ω,
	II.	2300	2200	2000	1850	1770 Ω.

Also für einen mittleren Ausschlag für I 6 Ω; für II 2000 Ω.

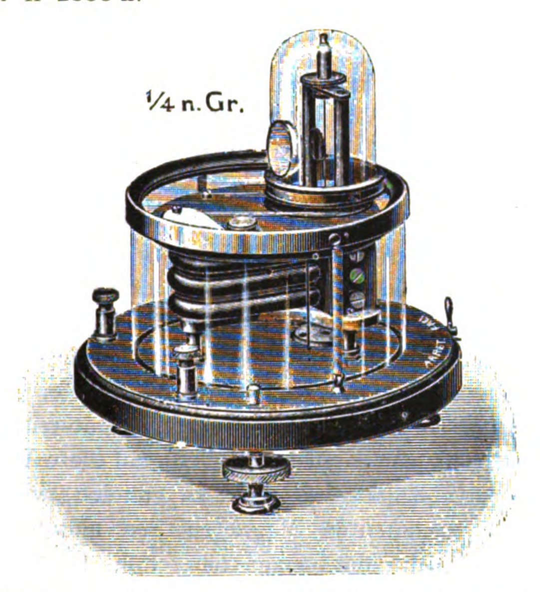


Fig. 244. Galvanometer von Hartmann & Braun.

Nach der Formel berechnet sich W_{ap} für I zu 6,9 Ω, für II zu 1527 Ω. Die Beobachtung ergab für 40 mm Ausschlag

für I $W_{ap} = 6 + 4 = 10\ \Omega$,
„ II $W_{ap} = 2000 + 470 = 2470\ \Omega$.

5. Galvanometer von Siemens & Halske, siehe Fig. 245. Dies Galvanometer hat zwei auswechselbare Spulen; sie sind beide zur Dämpfung in sich geschlossen durch einen Kupferbügel, auf dem der feine Draht der Spulen aufgewickelt ist. Diese Verbindung musste natürlich zum Zweck der Untersuchung unterbrochen werden. Von den übrigen Instrumenten unterscheidet sich dies Instrument dadurch, dass der Spulenrahmen ein metallischer Leiter ist; ob dies gerade besondere Vorteile mit sich bringt, erscheint fraglich wegen der Begünstigung der Wirbelströme.

Spule I, dicke Windungen.
$e_I = 1,8 \cdot 10^{-8}$; $W_{i_I} = 20,5$; $f_I = 253,6$;
$K_I = 2,88$; $d_I = 2,66$; $\tau_I = 6,54$.

Spule II, dünne Windungen.
$e_{II} = 1,5 \cdot 10^{-10}$; $W_{i_{II}} = 280$; $f_{II} = 3222$;
$K_{II} = 4,11$; $d_{II} = 0,479$; $\tau_{II} = 18,4$.

Die Feldstärke H betrug für beide Spulen 754.

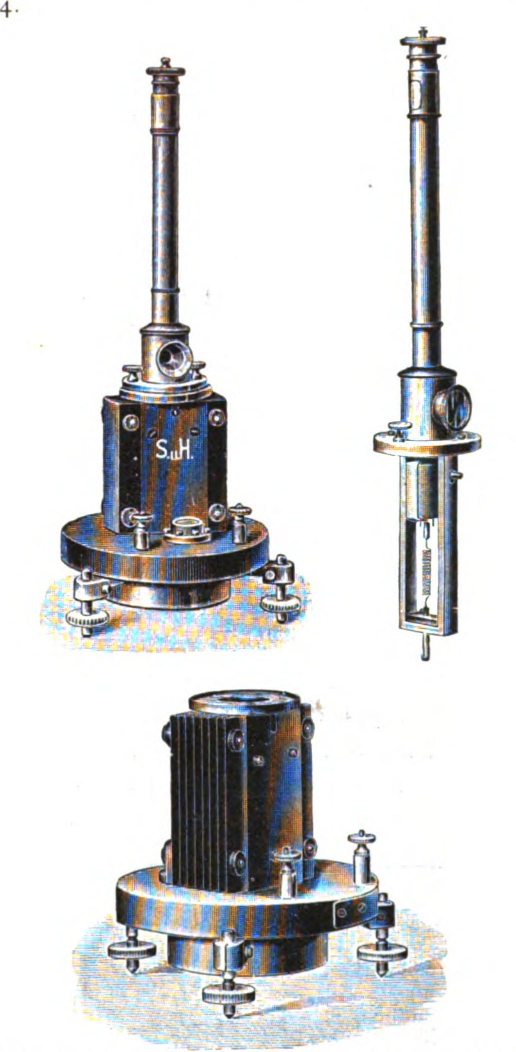


Fig. 245. Galvanometer von Siemens & Halske.

Die erste Spule wurde auch kurz geschlossen nicht aperiodisch, W_{ap} berechnet sich nach der Formel zu 6,6 Ω; da der innere Widerstand bereits 20,5 Ω beträgt, war eine Bestimmung von W_{ap} nicht möglich.

Der äussere Widerstand, bei dem die zweite Spule eben aperiodisch wurde, betrug für:

Ausschlag	10	25	60	100	200 mm,
W_a	5900	5700	5000	4900	4750.

Für einen mittleren Ausschlag von 40 mm ist $W_a = 5300$; der gesamte W_{ap} also

$$5300 + 280 + 5600\ \Omega.$$

Die Berechnung ergab 2103.

Berechnen wir für alle die genannten Instrumente den Ausschlag, welchen bei Vorschalten des gerade aperiodisch machenden äusseren Widerstandes 10^{-4} Volt hervorbringen.

	Carpentier	Elliot	Edelmann
Stromstärke	$10{,}9 \cdot 10^{-8}$	$13{,}2 \cdot 10^{-8}$	$11{,}9 \cdot 10^{-8}$,
Ausschlag	1,8	8,8	19,8 mm.

	Hartmann & Braun I	Hartmann & Braun II	Siemens & Halske. I	Siemens & Halske. II
Stromstärke	$1000 \cdot 10^{-8}$	$4{,}04 \cdot 10^{-8}$	$488 \cdot 10^{-8}$	$1{,}79 \cdot 10^{-8}$,
Ausschlag	500	31,1	271	119

Diese Zahlen ergeben unmittelbar die Brauchbarkeit des einzelnen Instrumentes für einen äusseren Stromkreis von genau bestimmtem Widerstand. An erste Stelle tritt hier das Instrument von Hartmann & Braun, und zwar mit den dicken Windungen der Spule, vermöge der Kleinheit seines inneren Widerstandes und des niedrigen äusseren Widerstandes, bei dem es gerade aperiodisch wird.

Dieser kritische Widerstand ergiebt sich bei allen Instrumenten viel grösser, als aus der Formel $\frac{(Hf)^2}{10^9\sqrt{4Kd}}$ folgen würde, für Carpentier 1,78 mal so gross, für Edelmann 1,66, für Hartmann & Braun I 1,45, II 1,61, für Siemens & Halske 2,2 mal so gross. Das lehrt, dass bei der Rechnung andere Dämpfungsursachen (Luftdämpfung, Wirbelströme) vernachlässigt sind, die für die praktisch gebräuchlichen Galvanometerformen mit berücksichtigt werden müssen. Freilich darf auch nicht vergessen werden, dass die Bestimmung des kritischen Widerstandes nach der angewendeten Methode nur ein angenähertes Ergebnis liefern kann und einen zu hohen Wert ergeben muss.

Ich komme nun zu einem anderen Punkte. Wie die beiden Instrumente von Hartmann & Braun und Siemens & Halske zeigen, ist durch Verkleinerung der Windungsfläche f bei sonst gleich bleibenden Verhältnissen das Instrument für eine bestimmte elektromotorische Kraft empfindlicher geworden. Es fragt sich nun, ob der andere von Des Coudres vorgeschlagene Weg, eine Verkleinerung von H, nicht ebensogut, oder noch besser zum Ziele führen würde.

Zu diesem Zwecke ersetzte ich in dem Instrument von Siemens & Halske den Magneten durch einen Körper von gleicher Gestalt, von weichem Eisen; indem ich ihn an seinem unteren Teil mit Kupferdraht umwickelte, wurde er zum Elektromagneten und gab die Möglichkeit, den Einfluss beliebiger Feldstärken zu untersuchen. Natürlich war es nicht möglich, auf diese Weise ein so gleichmässiges Feld zu erzielen, wie bei dem permanenten Magneten, es musste vor allem auch die magnetisierende Drahtspule störend wirken; daher können die auf diese Weise gewonnenen Resultate nur unter sich

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Erregerstromstärke	00,5	0,1	0,13	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,75	1,0	1,5
Feldstärke	100	120	144	152	194	256	333	425	489	617	818	1100
e = Empfindlichkeit, d. h. Stromstärke $\times 10^{-10}$, die 1 mm Ausschlag hervorbringt	19	15	13	12	9,8	7,1	5,4	4,3	3,8	2,9	2,3	1,9
$\frac{100}{e}$ = Ausschlag in mm, den 10^{-8} Amp. hervorbringen	5,26	6,67	7,69	8,33	10,2	14,15	18,5	23,3	27,0	34,5	43,5	52,6
A = Spannungsempfindlichkeit, d. h. Ausschlag für 10^{-5} Volt beim aperiodischen Widerstand	18,8	23,8	27,5	23,5	19,6	14,9	10,9	8,8	7,6	6,6	4,8	3,2
W_{ap} = Widerstand, bei dem die Schwingung aperiodisch wird	—	—	280	355	520	940	1680	2600	3400	5300	9000	16300
$\frac{W_{ap}}{H^2}$	—	—	0,0135	0,0153	0,0138	0,0143	0,0151	0,0144	0,0142	0,0139	0,0135	0,0135

verglichen werden und halten keinen Vergleich aus mit den früheren Zahlen.

Die zweite Spule, mit dünnen Windungen, wurde zur Untersuchung benutzt, da sie einen grösseren Messbereich ergab als die erste, welche selbst nicht bei einer Feldstärke von 754 aperiodisch ist. Angefangen wurde mit dem remanenten Magnetismus, und die Magnetisierung so weit getrieben, als es die Erwärmung der magnetisierenden Spule zuliess. Die Feldstärke wurde in gleicher Weise wie früher durch Herausziehen einer dünnen Drahtschlinge bestimmt.

Die Resultate der Untersuchung finden sich in vorstehender Tabelle.

Zunächst ergeben die Zahlen den Einfluss der veränderten Feldstärke auf die Empfindlichkeit. Während die Feldstärke von 100 bis 1100 ansteigt, ändert sich die Empfindlichkeit e, d. h. die in Ampèren gemessene Stromstärke, welche bei 2 m Skalenabstand 1 mm Ausschlag hervorbringt, von $19 \cdot 10^{-10}$ zu $1{,}9 \cdot 10^{-10}$, also proportional der Feldstärke.

Der kritische Widerstand, bei dem die Schwingung aperiodisch wird, innerer plus äusserer, steigt von 280 Ω, dem inneren Widerstand der Spule, bis 16300 Ω, während die Feldstärke von 144 bis 1100 wächst. Das Konstantbleiben des Bruches $\frac{W}{H^2}$ zeigt, dass der kritische Widerstand, wie es die Theorie erfordert, proportional ist dem Quadrate der Feldstärke, freilich ist der Proportionalitätsfaktor verschieden von dem nach der Formel berechneten (0,01415 gegen 0,00370), die Ursache davon dürfte auch hier wieder in der Ungleichmässigkeit des Feldes zu suchen sein.

Auf beistehender Tafel (Fig. 246) findet sich die Empfindlichkeit dargestellt in ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke; und zwar ist der Anschaulichkeit wegen als Stromempfindlichkeit der Ausschlag gerechnet, der durch eine Stromstärke von 10^{-8} Amp. hervorgebracht wird. Entsprechend der theoretischen Ueberlegung finden wir, dass dieselbe in leidlicher Proportionalität mit der Feldstärke verläuft.

Auf der Tafel ist ausserdem noch die Spannungsempfindlichkeit in ihrer Abhängkeit von der Feldstärke aufgerechnet, d. h. als Spannungsempfindlichkeit ist der Ausschlag gerechnet, den eine Spannung von 10^{-5} Volt hervorbringt, unter der Voraussetzung, dass gerade der aperiodisch machende Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet ist.

Die Kurve, welche die Abhängigkeit dieser Werte von der Feldstärke darstellt, zeigt gerade umgekehrten Verlauf, wenigstens in dem Teil, der für die Untersuchung maassgebend sein

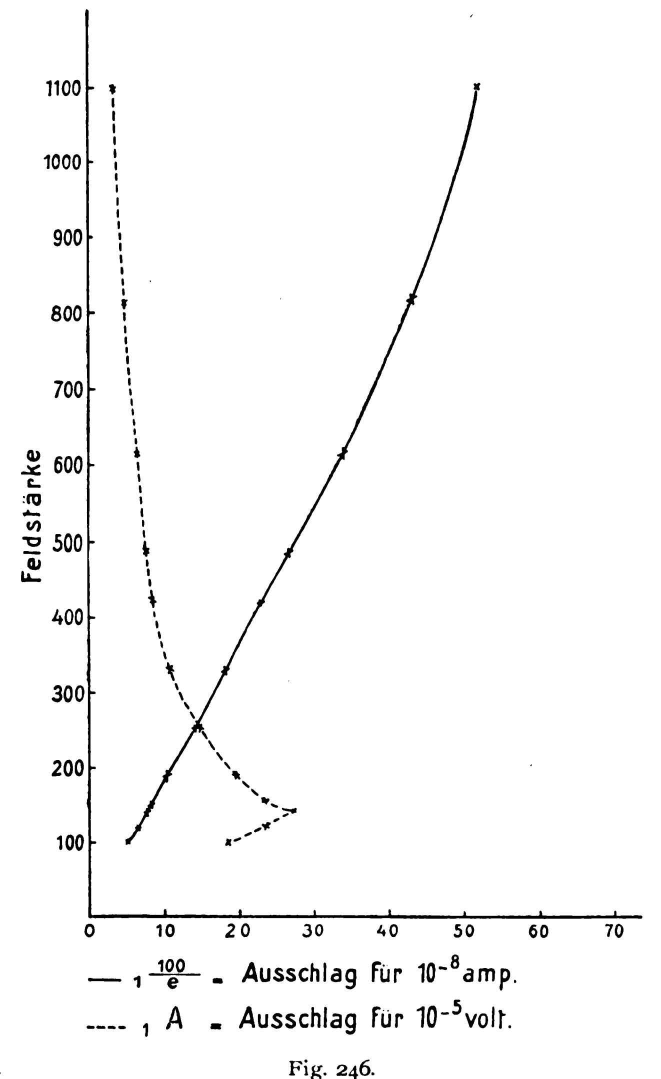


Fig. 246.

muss; von einem Maximum, welches durch den inneren Widerstand von 280 Ω mit 27,5 Skalenteilen Ausschlag gegeben ist, nimmt sie stetig ab, um sich asymptotisch der Ordinate zu nähern, d. h. für eine Feldstärke = ∞ ist sie 0, weil der vorzuschaltende, aperiodisch machende Widerstand unendlich werden muss.

Diese Kurve giebt überhaupt die Brauchbarkeit des Instrumentes an. Kennt man den

Widerstand des äusseren Stromkreises, bei dem das Instrument benutzt werden soll, so wird es dann am brauchbarsten sein, wenn dieser äussere Widerstand gerade derjenige ist, bei dem Aperiodicität eintritt. Wir finden dann aus

$$W_{ap} = 0{,}01415\, H^2$$

die zugehörige Feldstärke und können aus der Empfindlichkeitskurve sofort sagen, wie gross der Ausschlag für eine bekannte Spannung sein wird. Nehmen wir z. B. an, wir hätten im Stromkreis den Widerstand $280 + 720 = 1000\, \Omega$, so würde das Instrument bei einer Feldstärke von 266 Einheiten am brauchbarsten sein und dabei einen Ausschlag von 14,8 Skalenteilen für 10^{-5} Volt ergeben. Wollte man statt dessen das Instrument bei einer Feldstärke von

$$841 = 266 \cdot \sqrt{10},$$

so müsste man einen Widerstand von $9540\, \Omega$ in den Stromkreis einschalten, um Aperiodicität eben zu erzielen. Dann gäbe das Instrument für 10^{-5} Volt aber nur noch einen Ausschlag von 4,53 Skalenteilen, d. h. die Empfindlichkeit wäre auf den 3,25. Teil gesunken. Des Coudres berechnet für einen gleichen Fall eine 3,16 mal kleinere Empfindlichkeit, die Uebereinstimmung mit dieser experimentell gefundenen Zahl ist eine befriedigende.

Jedenfalls zeigen diese Untersuchungen den Weg, auch ein d'Arsonval-Galvanometer zu einem für jeden Widerstandsbereich brauchbaren Instrument zu machen. Man braucht nur den permanenten Magneten durch einen Elektromagneten zu ersetzen. Hat man dann für jede Feldstärke den aperiodisch machenden Widerstand bestimmt, kennt auch die Abhängigkeit der Feldstärke von der Stärke des Erregerstromes, so ist man im stande, durch einen kleinen Handgriff sich ein für jeden beliebigen äusseren Widerstand hochempfindliches Instrument herzustellen.

Die Ausführung der vorstehenden Messungen geschah mit den Instrumenten der Göttinger Vereinigung zur Förderung der angewandten Physik und Mathematik. Ein Teil der deutschen Galvanometer wurde mir von den betreffenden Firmen in dankenswerter Weise geliehen.

Rostock, Ende März 1901.

(Eingegangen: 22. Mai.)

ZUR CHLORKNALLGASKETTE.

Von *Erich Müller*.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)



Herr Iwan Akunoff hat in dieser Zeitschrift 7, Heft 23 einen Aufsatz „Zur Thermodynamik der Chlorknallgaskette" veröffentlicht, in welchem er die Ergebnisse einer Untersuchung wiedergiebt, die er auf Vorschlag des Herrn Professor Nernst ausgeführt hat.

Er kritisiert dort die Betrachtungen, die ich in dieser Zeitschrift 6, Heft 48 und 49 über das Entladungspotential des Chlors angestellt habe, abfällig, indem er schreibt:

„Dieselben (meine Betrachtungen) erscheinen mir, soweit ich sie überhaupt habe verstehen können, den gewichtigsten Bedenken ausgesetzt", und weiter unten: „Da schliesslich die kleine thermodynamische Studie, die ich im folgenden mitteile, uns die Reversibilität der Chlorknallgaskette exakt beweisen dürfte, so kann ich es mir wohl ersparen, auf die zahlreichen Einwände einzugehen, die gegen Herrn Müllers Betrachtungen zu erheben sind."

Aus diesem Aufsatze geht hervor, dass das, was Herr Akunoff von meinen Betrachtungen verstanden hat, nicht das Wesentlichste ist, indem er die von mir gemachte und durch Kurven wiedergegebene Beobachtung, dass bei der Elektrolyse, resp. bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung einer Chloridlösung sich oberhalb desjenigen sogen. Knickpunktes, dem man die Entladung der Cl-Ionen zuschreibt, sich noch weitere Unstetigkeiten in der Stromdurchgangskurve zu erkennen geben, gänzlich mit Stillschweigen übergeht.

Er ist nur auf die eine der von mir aufgeworfenen Fragen eingegangen:

Handelt es sich bei der Chlorknallgaskette um eine Kette des Typus

$$1.\ Pt \mid H_2 - HCl - Pt \mid Cl_2,$$

oder um eine solche vom Typus

$$2.\ Pt \mid H_2 - HCl - Pt \mid HClO?$$

Die Entscheidung hierüber glaubt er auf dem Wege zu erbringen, dass er



a) die Reversibilität der Chlorknallgaskette, unter der Voraussetzung, dass sie vom Typus 1 ist, exakt nachweist, und

b) feststellt, dass Reversibilität nicht vorhanden ist, wenn sie vom Typus 2 ist.

Wäre dieses Herrn Akunoff in der That einwandfrei gelungen, dann würde damit gleichzeitig nur erwiesen sein, dass die Entladung der Cl-Ionen, wie bisher angenommen, bei 1,31 Volt stattfindet, und dass dieser Punkt nicht durch eine Depolarisation der Salzsäure, resp. durch eine primäre Bildung der unterchlorigen Säure gekennzeichnet ist, und ich würde diese Frage für erledigt ansehen. Dann aber bliebe immer noch die Hauptfrage zu beantworten, welchen Vorgängen an der Anode man die oberhalb des Potentials 1,31 Volt auftretenden Unstetigkeiten in der Stromdurchgangskurve zuschreiben soll, wenn man überhaupt auf dem Standpunkt steht, derartigen Knickpunkten eine Bedeutung beizumessen.

Wem an der Erforschung der thatsächlichen Verhältnisse liegt, der darf bei der Prüfung einer bestehenden Theorie Erscheinungen, für die dieselbe eine Erklärung nicht geben kann, nicht unberücksichtigt lassen, und es ist nicht zu verstehen, wie es den „gewichtigsten Bedenken ausgesetzt“ sein soll, auf solche Erscheinungen aufmerksam zu machen.

Ich müsste daher Herrn Akunoff die Berechtigung absprechen, eine summarische Kritik an meinen Betrachtungen zu üben, selbst wenn es ihm gelungen wäre, die eine der von mir aufgeworfenen Fragen, auf die er speziell eingegangen ist, zu einer Entscheidung zu bringen.

Wenn man seinen Aufsatz liest, so könnte es scheinen, als ob ihm das letztere gelungen wäre. In Wahrheit beruht jedoch die angenäherte Uebereinstimmung, welche er zwischen der Wärmetönung der stromerregenden Reaktion, berechnet nach der Formel

$$q = E + T\frac{dE}{dT},$$

und der von Thomsen gefundenen Wärmetönung der chemischen Reaktion fand, wenn die Chlorknallgaskette vom Typus 1 ist, auf zwei Rechenfehlern, die ihm untergelaufen sind, und weiter die schlechte Uebereinstimmung, wenn man eine Kette vom Typus 2 zu Grunde legt, auf einer nicht konsequenten Durchführung der thermodynamischen Betrachtungen.

Was zunächst den ersten Punkt, die Reversibilität einer Kette nach dem Typus 1: $H_2 \mid HCl \mid Cl_2$ anlangt, so findet Akunoff als deren E. M. K.

bei 0^0 C. $E = 1{,}37125$ Volt,
„ 36^0 „ $E = 1{,}34221$ „
Differenz $-0{,}02904$ Volt.

Danach wäre

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{0{,}02904}{36} = -0{,}0008066 \text{ Volt (nicht } 0{,}000855 \text{ Volt).}$$

Die elektromotorische Kraft ist bei 18^0
$E_{18} = 1{,}35673$ Volt (nicht 1,35685).

E_{18} und $T\frac{dE}{dT}$ ausgedrückt in Kalorien geben:

$E_{18} = 1{,}35673 \cdot 23110 = 31354$ (nicht 31357) Kal.,

$T\frac{dE}{dT} = 0{,}0008066 \cdot 291 \cdot 23110 = 5424$ (nicht 5750) Kal.

Aus der Formel

$$q = E + T\frac{dE}{dT}$$

ist $q = 31354 + 5424 = 36778$ Kal. als Wärmetönung der stromerregenden Reaktion (nicht 37167, wie Akunoff rechnet).

Nach Thomsen ist

$H + Cl - HCl = 22000$ Kal.,
$HCl + aq - HCl\,aq = 17300$ „
$H + Cl + aq - HCl\,aq = 39300$ Kal.

Hiervon ist abzuziehen die Verdünnungswärme der von Akunoff benutzten 3 n. HCl.

Wenn 10 ccm dieser Säure, die 1,095 g HCl enthielten, eine Wärme-Entwickelung von 43,38 Kal. gaben, dann ist die Wärme-Entwickelung für 1 g Mol. HCl (36,5 g) nicht 1620, sondern 1446 Kal.

Die Bildungswärme in der von Akunoff gemessenen Kette ist folglich $39300 - 1446 = 37854$ Kal. (nicht 37680).

Aus der Helmholtzschen Formel ergaben sich 36778 Kal.

Die Differenz zwischen beiden Werten, die nach Akunoffs Rechnung 573 Kal. beträgt, vermehrt sich bei Vermeidung von Rechenfehlern auf 1076 Kal.

Zu Punkt 2, betreffend die Reversibilität der Chlorknallgaskette, wenn sie vom Typus 2 ist, ist folgendes zu bemerken:

Ist die von Akunoff gemessene Kette, wie ich vermutungsweise es andeutete, eine $H \mid O$-Kette

$$H_2 \mid HCl \mid HClO,$$

bei welcher die stromliefernde Reaktion die folgende ist:

$$H_2 + HClO = H_2O + HCl,$$

so würde sich aus seinen Messungen nach der Formel

$$q = E + T\frac{dE}{dT}$$

als Wärmetönung der stromerregenden Reaktion ebenfalls 36778 Kal. ergeben, während man aus den thermochemischen Messungen von Thomsen

$$\frac{68400 + 9300}{2} = 38850 \text{ Kal.}$$

errechnet.

Nun muss man aber konsequenterweise auch von diesem Werte die Verdünnungswärme der 3 n. Salzsäure in Abzug bringen, die man angenähert der von Akunoff gefundenen gleichsetzen darf. Dann wird die Bildungswärme in einer Kette

$H_2 \mid HCl \mid HClO = 38850 - 1446 = 37404$ Kal., während sich aus der Helmholtzschen Formel 36778 Kal. ergab, also eine Differenz von 626 Kal., während sich bei Annahme der Kette

$$H_2 \mid HCl \mid Cl_2$$

eine Differenz von 1076 Kal. herausstellte.

Wenn man also die Uebereinstimmung zwischen den Wärmetönungen der chemischen Reaktionen und den aus der E. M. K. vermittelst der Helmholtzschen Formel berechneten vergleicht, so dürfte die thermodynamische Studie des Herrn Akunoff keine Entscheidung darüber erbracht haben, ob es sich bei der Chlorknallgaskette um eine Kette

$$H_2 \mid HCl \mid Cl_2$$

oder

$$H_2 \mid HCl \mid HClO$$

handelt.

Ob überhaupt thermochemische Messungen dazu im stande sind, muss zweifelhaft erscheinen.

Da in einer mit Chlor gesättigten wässerigen Lösung nach

I. $$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

Chlor und unterchlorige Säure im Gleichgewicht sind, so sollte die eine oder die andere Annahme thermodynamisch zum gleichen Resultate führen.

Die Frage, ob es sich bei der Chlorknallgaskette um eine Kette vom Typus 1 oder 2 handelt, kommt vielmehr auf die Frage nach dem Mechanismus des Vorganges hinaus, d. h. danach, welcher von den beiden im Gleichgewicht befindlichen Körpern, Chlor oder unterchlorige Säure, elektromotorisch wirksam ist.

Wenn auch die Konzentration von $HClO$ neben HCl sehr klein ist, so werde ich doch später zeigen, dass $HClO$ ohne Gegenwart von Chlor bis zu den in Frage kommenden Verdünnungen einem Platinblech noch ein bestimmtes Potential aufzuzwingen vermag. Der Beweis, dass Chlor ohne Gegenwart von unterchloriger Säure in wässerigen Lösungen das Gleiche thut, lässt sich nicht erbringen, da es unter allen Umständen nach I der Hydrolyse unterliegt, also nie ohne $HClO$ auftritt.

Ebensowenig kann man auch aus der Thatsache, welche Akunoff zu Gunsten der primären Chlorentladung anführt, dass nämlich bei 1,4 bis 1,5 Volt in 3 n. HCl deutlich Chlor auftritt, eine Entscheidung darüber treffen, ob bei diesen Potentialen Chlor entladen wird oder sich primär unterchlorige Säure bildet.

Denn gesetzt, das letztere wäre der Fall, so müsste sich auch hier ein Gleichgewichtszustand herstellen. Speziell bei der Elektrolyse starker Salzsäure würde $HClO$ fortgesetzt vernichtet werden, indem sich die in Gleichung I geschriebene Reaktion von rechts nach links abspielt. Das aber führt, wie man sieht, ebenfalls zum Auftreten gasförmigen Chlors.

Bevor nicht weiteres Material vorliegt, wird man deshalb vorläufig gut thun, anzunehmen, dass Cl_2 und $HClO$ bei der Elektrosyse in den Mengenverhältnissen sich an der Anode bilden, die dort dem chemischen Gleichgewicht entsprechen.

Die Untersuchungen, welche ich in Angriff genommen habe, um eine Erklärung für das Auftreten der Unstetigkeiten in der Stromdurchgangskurve oberhalb des Potentials 1,31 Volt zu finden, haben sich in die Länge gezogen, so dass es mir geraten erschien, schon jetzt die Bedeutung der Studie des Herrn Akunoff für die in Frage stehenden Erscheinungen auf ihr richtiges Maass zurückzuführen.

Dresden, den 4. Juni 1901.

(Eingegangen: 6. Juni.)



DIE ELEKTROLYSE GESCHMOLZENER SALZE.

Von *Richard Lorenz*.

nter diesem Titel hatte ich für die VIII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Freiburg i. B. einen Vortrag angemeldet, leider jedoch verhindert an der Versammlung teilzunehmen, konnte ich denselben nicht halten. Ich teile im folgenden die Ausführungen, die ich machen wollte, mit.

I.

Auf der VII. Hauptversammlung in Zürich erlaubte ich mir der Gesellschaft experimentell einen 8 Minuten lang konstant andauernden Galvanometerausschlag zu demonstrieren, welcher von der Polarisationsentladung des elektrolytischen Troges:

Kohle | geschmolzenes Blei | geschmolzenes Bleichlorid | Chlorgas | Kohle

herrührte. Ich habe dort auch ausgeführt, dass die Bedingung, einen konstanten Ausschlag der Polarisationsentladung bei geschmolzenen Salzen zu erhalten, in der zweckmässig gewählten Versuchsanordnung liegt, deren Prinzip ist, Anoden- und Kathodenraum so vollständig als möglich zu trennen. Hierdurch werden die Diffusionen zwischen den ausgeschiedenen Ionen vermieden, in denen die Störungen der Ausbildung normaler Anoden- und Kathodenpotentiale zu suchen sind. Es ist klar, dass man durch weitere Verfolgung dieses Prinzipes zu noch besseren Resultaten gelangen muss. Wir haben uns im Laufe des Jahres angelegen sein lassen, Apparate zu konstruieren, in denen die Verluste an ausgeschiedenem Material, namentlich an der Anode, auf ein Minimum reduziert sind. Sorgt man insbesondere auch dafür, dass der über der Anode befindliche Gasraum, der mit Chlorgas gefüllt ist, wohl definiert ist, so dass dem Chlorgase ein konstanter Atmosphärendruck zukommt, so kann man die Kapazitäten des sich entladenden Elementes fast bis ins Unbegrenzte steigern. Ich mache hierdurch die Mitteilung, dass unsere so konstruierten Zellen mit geschmolzenen Salzen jetzt ein konstantes Entladungspotential von einer Dauer von **zwei bis drei Stunden** am Galvanometer angeben! Solcherart kann nunmehr über die Grösse der elektromotorischen Kräfte derjenigen Kombinationen, die sich in der bezeichneten Weise einrichten lassen, wohl kein Zweifel mehr obwalten, und die Anwendung der bekannten Formel von Gibbs-Helmholtz

$$U = 2{,}23041 \left(E - T\frac{dE}{dt}\right),$$

welche uns gestattet, die Wärmetönung der stromliefernden Prozesse mit der freien Bildungsenergie zu verknüpfen, ist auch für die geschmolzenen Salze als gesichert zu betrachten. Die Systeme, welche nach dieser Formel bisher am besten untersucht sind, sind Chlorblei, Chlorzink und Chlorsilber. Die Untersuchung der übrigen Systeme ist wegen der bei diesen noch zu bewältigenden Störungen als unabgeschlossen zu betrachten.

Es lässt sich die Chlorbleikette durch die Formel darstellen:

$E_t = 1{,}2818 - 0{,}000584\,(t - 506^0)$ [O. H. Weber][1]),

ferner die Chlorzinkkette durch die Formel:

$E_t = 1{,}662 - 0{,}000751\,(t - 430^0)$ [R. Suchy][2]).

Diese Formeln lassen sich deshalb aufstellen, weil der Temperaturkoëffizient bei diesen beiden Kombinationen über ein langes Temperaturintervall konstant ist, und zwar bei der Chlorbleikette zwischen den Temperaturen 506^0 bis 890^0, und bei der Chlorzinkkette zwischen den Temperaturen 430^0 bis 660^0.

Für die Chlorsilberkette ist der Temperaturkoëffizient bei niederen Temperaturen nicht konstant, wird dies vielmehr erst bei höheren. Es ergiebt sich für diese umstehende Tabelle[3]).

Die Tabelle giebt unter E. M. K. die elektromotorische Kraft der Kette, unter $\frac{dE}{dt}$ ihre Temperaturkoëffizienten, U sind die Aenderungen der Gesamtenergie, A die äussere Arbeit, $U - A$ die mit den aus thermochemischen Daten berechneten Wärmetönungen vergleichbaren Aenderungen der Gesamtenergie, welche in der vorletzten Spalte angeführt sind. Die letzte Reihe enthält die Differenzen $U_{el} - U_{therm}$.

1) O. H. Weber, Zeitschr. f. anorg. Chemie **21**, 305.

2) R. Suchy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 152.

3) R. Suchy, l. c.

Ag | *Ag Cl* | Cl_2 | Kohle.

Temp. 0	E. M. K.	$\frac{dE}{dt}$	U (Cal.)	$A = \frac{RT}{2}$	$U - A$	$U_{\text{therm.}}$	Δ
480	0,902	0,0002	24,00	0,75	23,25	28,14 — *S*	— (4,90 — *S*)
490	0,900	0,0002	23,98	0,76	23,22		
500	0,898	0,0002	24,21	0,77	23,41	28,11 — *S*	— (4,67 — *S*)
510	0,896	0,0002	24,23	0,78	23,45		
520	0,894	0,0002	24,64	0,79	23,85		
530	0,892	0,0002	25,61	0,80	24,81		
540	0,890	0,0003	25,61	0,81	24,80		
550	0,887	0,0003	25,61	0,82	24,78	28,00 — *S*	— (3,22 — *S*)
560	0,884	0,0003	25,55	0,83	24,72		
570	0,881	0,0002	25,90	0,84	25,06		
580	0,879	0,0004	26,33	0,85	25,48		
590	0,875	0,0003	26,69	0,86	25,83		
600	0,872	0,0003	27,10	0,87	26,23	27,93 — *S*	— (1,07 — *S*)
610	0,869	0,0004	27,72	0,88	26,84		
620	0,865	0,0004	28,61	0,89	27,72		
630	0,861	0,0005	29,70	0,90	28,80		
640	0,856	0,0004	28,70	0,91	27,79		
650	0,852	0,0006	29,72	0,92	28,80	27,84 — *S*	— (0,96 — *S*)
660	0,846	0,0004	29,70	0,93	28,77		
670	0,842						
	Mittlerer Fehler ± 0,001						

In allen drei Fällen lässt die Uebereinstimmung der elektromotorisch gefundenen Wärmetönung mit der thermochemisch bestimmten wenig zu wünschen übrig.

Diese geschmolzenen galvanischen Systeme funktionieren in ihrer jetzigen Versuchsanordnung völlig wie „geschmolzene" Akkumulatoren und sind reversibel. Ihrer praktischen Konstruktion stände, wenn eine solche technischen Wert haben sollte, nichts im Wege. Es stünde auch nichts im Wege, z. B. mit dem Chlorbleisysteme eine Maschine zu konstruieren, welche die maximale Arbeit der Umwandlung von Wärme zwischen den Temperaturen 506⁰ und 890⁰ zu liefern im stande wäre. Man würde zu diesem Zwecke den geladenen geschmolzenen Chlorblei-Akkumulator bei 506⁰ sich entladen lassen, so dass z. B. 1 Mol geschmolzenes Bleichlorid sich bildete. Hierbei würde man die Energie

1,282 n. *F* Volt · Amp · sek.

erhalten.

Mit Hilfe des so erhaltenen Stromes könnte man gleichzeitig einen zweiten geschmolzenen Chlorblei-Akkumulator aufladen, jedoch würde man dies bei der Temperatur 890⁰ bewerkstelligen. Bei dieser Temperatur brauchen wir nämlich, um 1 Mol $PbCl_2$ zu zersetzen, nur eine Energie von

1,060 n. *F* Volt · Amp · sek.,

es würden uns somit 0,222 n. *F* Volt · Amp · sek. disponibel bleiben, und wir könnten diese Stromenergie zu irgend etwas anderem nützlich verwerten. Würden wir nun mittels des Gegenstromprinzipes das Chlorblei des geladenen Akkumulators abkühlen, hingegen dasjenige des ungeladenen erwärmen, so könnten wir, bis auf die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung, die Maschine stets zwischen den Temperaturen 506⁰ und 890⁰ unter Wärmeverbrauch arbeiten lassen und dabei elektrische Energie bekommen.

Die Bestimmung der freien Bildungsenergie geschmolzener Salze nach der Methode der Polarisationsentladung machte ein sorgfältiges Studium der Polarisationserscheinungen bei der Elektrolyse derselben erforderlich.

Ich erwähnte bereits in Zürich, dass das Studium der Störungen, welche das F a r a d a ysche Gesetz bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erleidet, ergeben hatte, dass die geschmolzenen Metalle in bedeutendem Maasse die Eigenschaft haben, sich in ihren Salzschmelzen aufzulösen. Die so entstehenden, dunkelgefärbten, metallhaltigen Schlieren in den Schmelzen wurden mit dem Namen „Metallnebel" belegt. Die Metallnebel gelangen durch Diffusion und Wirbelbewegungen von den Kathoden allmählich zur Anode und vereinigen sich dort mit dem abgeschiedenen Halogen wieder zu dem ursprünglichen Salz nach der Gleichung

$$M_{(\text{Nebel})} + Cl_2 = MCl_2.$$

Es ist hierbei hervorzuheben, dass sich durch genaues Studium gezeigt hat, dass diese Vereinigung g a n z w e s e n t l i c h unter dem Einflusse der a n o d i s c h e n K o h l e vor sich geht, welche hierbei die Rolle einer K o n t a k t s u b s t a n z spielt. Sie ist nicht einzig und allein an die Anwesenheit der Kontaktsubstanz geknüpft, vielmehr geht die Reaktion auch ohne dieselbe vor sich. So ist es z. B. möglich, eine metallhaltige Schmelze, in welcher sich die „Nebel" bis zur völligen „Sättigung" (gleichmässigen Erfüllung des gesamten Volumens der Schmelze) verteilt haben, dadurch von ihrem überschüssigen Metallgehalt zu befreien, dass man vermittelst eines Glasröhrchens aus schwer schmelzbarem Glase, anhaltend Chlorgas in dieselbe einleitet. Diese Reaktion verläuft jedoch merklich langsamer, als wenn sie an einem Kohlenstift vorgenommen



wird, an welchem das Chlor elektrolytisch entwickelt wird, wie dies in der Zelle der Fall ist. Es spielt also die Anode die Rolle eines Katalysators für die oben bezeichnete Reaktion.

Diese hier beschriebenen höchst einfachen Erscheinungen bilden die Ursache der Störungen des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Substanzen, denn es ist klar, dass die wiedervereinigten Substanzen sich der Ausbeute an abgeschiedenem Material bei der Messung derselben entziehen müssen. — Demgemäss wird jeder Faktor, der im stande ist, einerseits die Metallnebelbildung zu befördern, anderseits die Diffusionen und Wirbelbewegung im Elektrolyten zu verursachen, naturgemäss vermindernd auf die Stromausbeute dem Faradayschen Gesetze gemäss einwirken. Diese Faktoren sind aber: einerseits Darbietung möglichst grosser Diffusionsflächen (also Querschnitt des elektrolytischen Troges), anderseits Abstand der Elektroden, sowie endlich die Temperatur. Letztere erhöht sowohl die Wirbelbewegungen, als die Diffusionsgeschwindigkeit, als auch die Nebelbildung, resp. die Konzentration der Nebel. Umgekehrt ist es klar, dass man durch weitgehende Verringerung dieser Einflüsse, also mechanische Trennung des Anoden- und Kathodenraumes, niedrige Temperatur u. a., das Faradaysche Gesetz zu erreichen im stande ist. Hierüber, wie über die dazu nötigen Apparate habe ich in Zürich berichtet.

Es hat sich nun aber ferner die eigentümliche und beachtenswerte Thatsache ergeben, dass die erwähnten Metallnebel, sobald dieselben an die Anode gelangen, dort eine beträchtliche Einwirkung auf das anodische Potential ausüben. Die E. M. K. von Ketten, in welcher die Metallnebel an die Anode gelangt sind, erscheint ganz erheblich herabgedrückt im Gegensatz zu einer solchen, bei der das nicht der Fall ist. Infolge des starken Farbenunterschiedes zwischen einer mit Metallnebeln erfüllten und einer metallnebelfreien Schmelze lässt sich dies sehr schön und deutlich bereits mit freiem Auge wahrnehmen. Die Anode taucht in dem einen Falle in eine dunklere, oft fast undurchsichtige Schmelze, im anderen Falle in eine, bei Chlorblei, honiggelbe, durchsichtige Schmelze ein. Wir haben daher die Metallnebel, wenn sie an die Anode gelangen, als kräftige Depolarisatoren zu betrachten!

Ein glücklicher experimenteller Zufall spielte uns folgenden lehrreichen Versuch in die Hand.

Wählen wir als elektrolytischen Trog die Versuchsanordnung von Helfenstein[1]), wie ich dieselbe in Zürich vorgewiesen habe. Bei dieser sind Anode und Kathode durch mannigfaltige Kapselrohre aus Glas umgeben, so dass die betreffenden Anoden- und Kathodenräume nur durch kleine Löcher mit der als Mittelraum fungierenden Hauptmasse des Elektrolyten kommunizieren. Durch diese Einkapselungen ist den Bedingungen einer weitgehenden Trennung von Anode und Kathode Genüge geleistet, wodurch also die Diffusionen und Wirbelbewegungen thunlichst eingeschränkt werden.

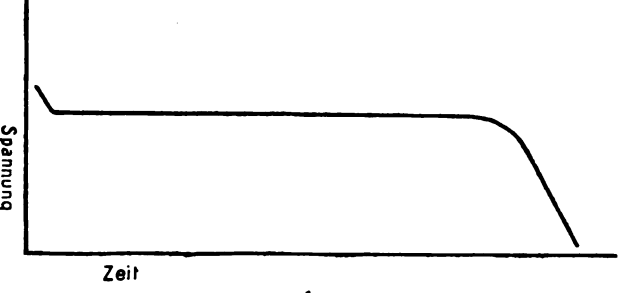


Fig. 247.

Beobachten wir nun in einem solchen Troge, der etwa mit geschmolzenem Chlorblei gefüllt sei, nach einiger Zeit der Elektrolyse die Polarisationsentladung durch ein Galvanometer von hohem Widerstande (galvanometrisches Voltmeter), so zeigt die erhaltene Kurve die Form einer Akkumulatorenentladungskurve, wie dies Fig. 247 angiebt.

Wir bemerken an dem Galvanometer einen lange andauernden, konstanten Ausschlag von 1,2 Volt (bei etwa 600°), der dann allmählich, wenn die Elektroden an polarisierendem Material verarmen, abnimmt. Es ist dies derselbe Ausschlag, dessen Dauer, wie oben erwähnt, nunmehr auf Stundenlängen gebracht ist.

Es kann nun vorkommen, dass, wenn das System sich so lange Zeit in völliger Ruhe befindet, eine Metallnebelschliere aus dem kathodischen Kapselloch herausfliesst. Die Schliere verbreitet sich dann allmählich in dem elektro-

1) A. Helfenstein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 255.

lytischen Mittelraum und zieht sich unter anderem auch bis an das Kapselloch. Von dem anodischen Kapselloch fliesst dann aber gelegentlich eine mehr oder minder dicke Schliere herab in den Anodenraum. Alle diese Vorgänge sind dabei ohne Einfluss auf den ruhigen und vollkommen festen Stand des Galvanometer-Ausschlages. In dem Augenblick aber, wo die

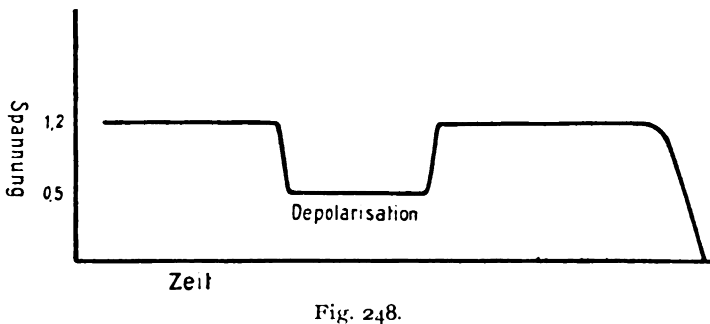


Fig. 248.

Metallnebelschliere in ihrer Wanderung an den anodischen Kohlenstift gelangt und denselben berührt, sinkt plötzlich der Ausschlag des Galvanometers gegen Null zu und bleibt in einer Höhe

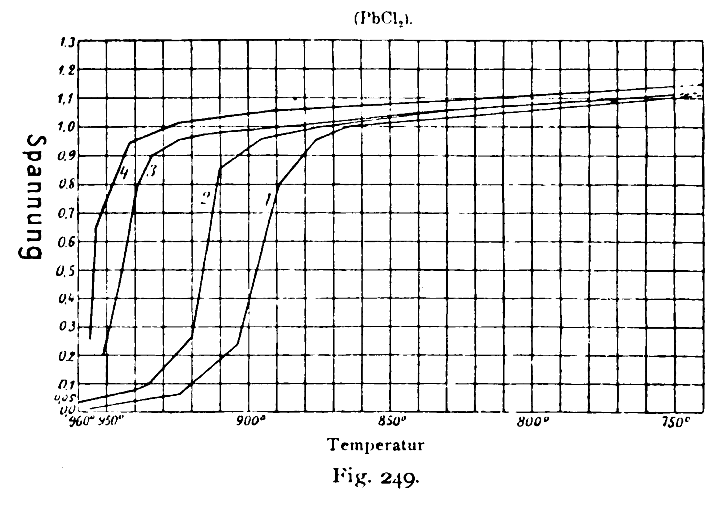


Fig. 249.

von etwa 0,6 bis 0,8 Volt stehen, jedoch verschiedentlich unruhig hin und her pendelnd. Gleichzeitig sieht man die Schliere im Anodenraume verblassen, sie wird deutlich nach oben angegebener Reaktionsgleichung unter dem Einfluss der Kontaktwirkung der Kohle „aufgezehrt", d. h. in neutrales Chlorblei verwandelt. Um nun ein weiteres Nachdringen von neuen Metallnebeln in den Anodenraum zu verhindern, konnte man oben am Kapselloche die Schliere dadurch abschneiden, dass das Kapselrohr ein wenig gedreht wurde, so dass das Loch an eine schlierenfreie Stelle kommt. Das Drehen des Kapselrohres hat auf das Galvanometer keinen Einfluss. Wohl aber hellt sich nun durch das überschüssige Chlor im Anodenraume die Schliere daselbst völlig auf, und der Elektrolyt wird wieder, wie früher, honiggelb und klar, und sobald dies erreicht ist, **steigt der Ausschlag am Galvanometer wieder auf seinen ursprünglichen Wert von 1,2 Volt an,** und verweilt daselbst wie gewöhnlich bis zur völligen Entladung. Es bietet sich in solchem Falle folgende Entladungskurve dar (Fig. 248).

Hierdurch scheint die depolarisierende Kraft der Metallnebel erwiesen zu sein.

Diese Erkenntnis ist aber deshalb wertvoll, weil bereits früher die zahlreichen Untersuchungen des Züricher Laboratoriums über die Polarisation bei der Elektrolyse geschmolzener Salze rein empirisch die Thatsache ans Licht gefördert hatten, dass man (bis zu einem gewissen Maximum) um so höhere gegenelektromotorische Kräfte (Polarisationen) erhält, je sorgfältiger man bei der Ausführung der Versuche Anoden- und Kathodenraum voneinander trennt. So fand z. B. Czepinski[1]) für die Polarisation des Chlorbleies bei etwa 600° in einem einfachen **V**-Rohre ohne Einkapselungen 1,17 Volt, während dieselbe 1,22 Volt mit Einkapselung beträgt. Gleichzeitig ergab sich hierbei empirisch, dass die Temperaturkoëffizienten mit der Erhöhung der Polarisation abnehmen, und umgekehrt. O. H. Weber konnte die verschiedenen Polarisationen in den ganzen in Betracht kommenden Temperaturintervallen bei Apparaten miteinander vergleichen, welche verschieden stark durchgeführten Trennungen zwischen Anoden- und Kathodenraum entsprechen, und erhielt auf diese Weise folgendes interessante Kurvenbild (Fig. 249).

In diesem stellt die Kurve *1* die Polarisationswerte für $PbCl_2$ bei verschiedenen Temparaturen dar, gemessen in folgendem Apparate. Am Boden eines weiten Porzellanrohres, welches die Schmelze aufnimmt, befand sich ein grosser

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 208.



Bleiregulus, in welchen (von der übrigen Schmelze durch ein Porzellanrohr gut isoliert) ein Kohlenstift als Stromzuführung tauchte. Die Anode, ebenfalls ein Kohlenstift, befand sich in einem geraden, unten offenen Rohr, welches von oben herein in die Schmelze tauchte, und endete nicht weit über dem Bleiregulus. Entfernt man nun die Anode von dem Regulus, und lässt sie besser von ihrem Porzellanrohr umhüllen, so erhält man für die (sämtlichen) Polarisationen die Kurve *2*. Nunmehr wurde die Anode in ein unten **U**-förmig umgebogenes Rohr gesteckt, das einen kurzen und einen langen Schenkel besass. Der kurze Schenkel wurde in die Schmelze untergetaucht, hierdurch ist bereits eine merkliche Trennung des Anodenraumes erreicht, und man erhält Kurve *3*. Steckt man endlich auch den Bleiregulus in ein solches **U**-Rohr, wodurch eine völlige Trennung des Anoden- und Kathodenraumes bewirkt wird, so erhält man Kurve *4*. Jede folgende Kurve weist höhere Polarisationswerte und einen kleineren Temperaturkoëffizienten auf als die vorhergehende, und zwar sowohl in Partieen niedriger Temperatur, in der die Wirbelbewegungen beschränkt sind (hier aber mit kleineren Abweichungen), als auch bei hohen Temperaturen, bei welchen die Wirbelbewegung auch bei besserer Trennung von Anode und Kathode noch immer lebhaft sind, und hier mit ausserordentlich starken Abweichungen.

Mit Hilfe der Thatsache, dass die Metallnebel an der Anode als ein Depolarisator wirken, bietet die Erklärung dieser Erscheinungen gar keine Schwierigkeit, wir haben bei der Elektrolyse geschmolzener Salze mit normalen und mit depolarisierten Polarisationen zu rechnen. Letztere gehen ganz genau in dem Maasse in erste über, als die Einflüsse der Metallnebel auf die Anode vermieden werden.

Wir können den Satz aussprechen: Die Polarisationsphänomene bei der Elektrolyse geschmozener Salze sind den Stromausbeutephänomenen (Faradaysches Gesetz) völlig analog!

Diese Erkenntnis kann in einfacher Weise mathematisch formuliert werden[1]). Bezeichnet ε die Polarisation bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes ohne Trennung von Anoden- und Kathodenraum (depolarisierte E. M. K.), so wissen wir, dass gleichzeitig das Faradaysche Gesetz nicht erfüllt ist; die Stromausbeute unter den gleichen Bedingungen betrage a. Wenn ferner die wahre, normale, nicht depolarisierte E. M. K. der Polarisation für dasselbe Salz bei der gleichen Temperatur ε_0 ist, dann gilt die Beziehung

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = a,$$

eine Beziehung, die sich experimentell recht gut bestätigt hat, und deren Herleitung auf dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre beruht.

Sie sagt aus, dass die freie Energie, welche nötig ist, um 1 Mol eines geschmolzenen Elektrolyten zu zerlegen, von den Versuchsbedingungen unabhängig ist.

Wieweit diese Beziehung, die sich, wie erwähnt, bereits vielfach bewährt hat, streng richtig ist, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Im Vorstehenden habe ich die Grundlagen der Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze entwickelt, wie sich dieselben durch die Untersuchungen des Züricher Laboratoriums ergeben haben.

II.

Ausser den beiden besprochenen Erscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze finden aber noch eigentümliche zeitliche Veränderungen sowohl bei den Polarisationen, wie auch bei den Stromausbeuten statt. Letztere sind vielfach der Gegenstand neuerer Untersuchungen gewesen.

Beobachtet man die Polarisationsentladung bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes (etwa $PbCl_2$) in einem elektrolytischen Troge, in welchem Anoden- und Kathodenraum nicht sonderlich voneinander getrennt sind, also etwa in einem einfachen **V**-Rohre, so ergiebt sich dabei ein sehr eigentümliches Verhalten. Das der folgenden Beschreibung zugehörige (schematische) Kurvenbild befindet sich in Fig. 250.

Es zeigt sich folgendes: Elektrolysiert man den Trog eine Zeit lang mit konstanter Stromstärke, so ist bald der ganze Apparat mit Metallnebeln erfüllt, demgemäss werden wir bei der Polarisationsentladung nach Stromunterbrechung wesentlich eine depolarisierte E. M. K.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 97.

zu erwarten haben. In der That entspricht die Entladungskurve *1* der Erwartung. Das Galvanometer zeigt nur im allerersten Moment die Tendenz, auf dem Punkte 1,2 Volt (normale E. M. K.) zu verweilen, es sinkt dann sofort auf etwa 0,7, der depolarisierten E. M. K., herab, um dort mit dieser eine regelrechte Entladungskurve von kurzer Elektrodenkapazität auszuführen. Elektrolysiert man nunmehr den gleichen Trog anhaltend mit der gleichen Stromstärke weiter und wiederholt die Polarisationentladung, so verläuft dieselbe nicht mehr nach Kurve *1*, sondern vielmehr nach Kurve *2*. Der erste Punkt von 1,2 Volt tritt nun bereits deutlicher hervor, er ist eine kurze Weile, vielleicht einige Sekunden lang, konstant, dann sinkt das Galvanometer auf den depolarisierten Wert der E. M. K.

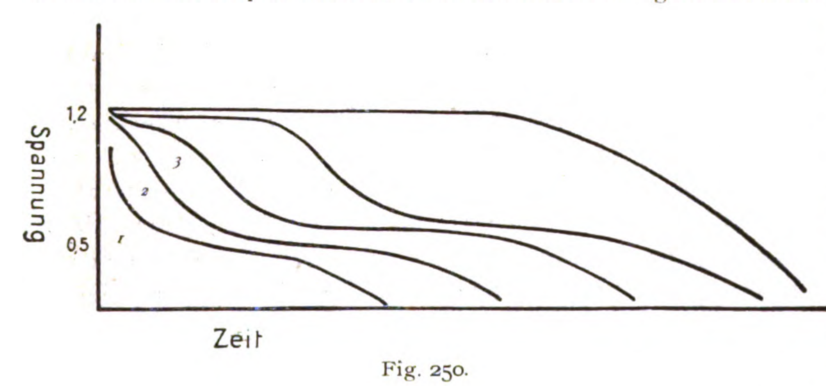


Fig. 250.

herab, um wiederum auf diesem eine längere Entladungskurve zu vollenden, die jetzt bereits auf eine grössere Kapazität hinweist. Diese Versuche kann man hintereinander fort wiederholen, man erhält dann der Reihe nach die Kurven *1*, *2*, *3* . . . . für die Polarisationsentladungen. An diesem Kurvenbilde, das ein ganz allgemeines und typisches Verhalten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze im nicht eingekapselten Trog darstellt, ist folgendes bemerkenswert. Man sieht, dass bei jeder folgenden Elektrolyse der erste, hohe, normale Polarisationspunkt sich besser, und zwar auf Kosten des zweiten Punktes ausbildet.

Alle ersten Punkte zeigen ferner eine bemerkenswerte Konstanz untereinander, während die zweiten (depolarisierten) Punkte variabel sind, und im allgemeinen bei den folgenden Elektrolysen ansteigen, indem sie sich zwischen 0,4 und 0,8 Volt bewegen.

Die Aufklärung dieses Verhaltens der geschmolzenen Elektrolyte war von der grössten Wichtigkeit, weil diese Erscheinung eine Menge interessanter Deutungen zulässt. Insbesondere hatte C. C. Garrard durch Anwendung der Methode der Zersetzungsspannungen auf die Elektrolyse geschmolzenen Bleichlorids zwei Zersetzungpunkte gefunden, deren Lage durchaus mit denjenigen, welche die Kurven der Polarisationsentladung geben, übereinstimmt. Er hatte zwar den höheren Punkt von 1,2 Volt als nicht reversibel betrachtet, eine Anschauung, welche natürlich mit diesen Kurven im Widerspruch steht, denn entsprechend denselben müssten jedenfalls beide Punkte reversibel sein. Immerhin hat Garrard aus seinen Untersuchungen den bemerkenswerten Schluss gezogen, dass das geschmolzene Bleichlorid eine doppelte elektrolytische Dissociation besitzt, indem es in die Ionen

$Pb^{\cdot} + Cl' + Cl'$ (niedriger Punkt),

und

$PbCl^{\cdot} + Cl'$ (höherer Punkt)

gespalten sei. Dieser Theorie folgend, könnte also jedenfalls irgend eine derartige Annahme zur Erklärung der erhaltenen Kurven der Polarisationsentladung Platz greifen. Zu der von Garrard aufgestellten Möglichkeiten könnte noch als dritte die Dissociationsform $Pb^{\cdot} + PbCl_4'$ hinzutreten. Bereits Küster hat in seinem Referat über die Arbeit von Garrard auf noch weitere Möglichkeiten hingewiesen.

Insbesondere unter Berücksichtigung, dass der obere Punkt ebenfalls reversibel ist, liesse sich die Annahme machen, dass bei diesem in der That $PbCl_4'$-Ionen entladen würden, diese könnten sich als $PbCl_4$ in der Umgebung der Anode allmählich anreichern und Veranlassung zur Bildung einer Kette

$$C \mid PbCl_4 \mid PbCl_2 \mid Pb \mid C$$

geben, der eine höhere E. M. K. zukäme, wodurch die Reversibilität erklärt wäre. In der That würde eine solche Annahme, dass sich bei der Elektrolyse von Bleichlorid an der Anode Spuren von Bleitetrachlorid bilden, im allgemeinen manches für sich haben. Beobachten wir doch in der That, dass die Elektrolyse von $SnCl_2$ sogar so verläuft, dass an der Anode

quantitativ $SnCl_4$ dampfförmig abgeschieden wird. Ferner beobachtete bereits Faraday bei der Elektrolyse von PbJ_2 auffällige Unregelmässigkeiten und Abweichungen von seinem Gesetze, die er auf die Bildung von PbJ_4 versuchsweise zurückführte. Helfenstein konnte dann in der That bei der Elektrolyse von PbJ_2 ebenfalls so eigentümliche Knicke in der Stromausbeutekurve wahrnehmen, wie bei keinem anderen Salz, so dass er die Hypothese Faradays als noch offen stehend anerkennen musste. Jedenfalls ist also eine derartige rein chemische Erklärung für die in Betracht kommenden Erscheinungen durchaus nicht von der Hand zu weisen, sei es, dass man sich einer Anschauung mehr im Sinne Garrards oder mehr derjenigen Faradays anschliesst. Da nun der obere höhere Polarisationspunkt derjenige ist, der schliesslich bei völliger Trennung des Anoden- und Kathodenraumes konstant wird, und an welchem die freien Bildungsenergieen nach der Formel von Gibbs-Helmholtz bestimmt sind, sowie ferner der Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes erbracht ist, so würde daraus dann folgen, dass eine Elektrolyse von $PbCl_2$ nach dem Schema

$$PbCl_2 = Pb^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$$

überhaupt niemals regelrecht erfolgen könne, und es würde dies in der That unsere Ansichten über die Elektrolyse geschmolzener Salze völlig über den Haufen werfen müssen.

Die sehr sorgfältigen chemischen, wie physikalisch-chemischen Studien, die in der letzten Zeit von meinen Schülern in dieser Richtung gemacht wurden, ergaben aber mit Sicherheit, dass nichts von alledem angenommen werden darf, vielmehr sind alle diese Eigentümlichkeiten der Polarisationsentladung wiederum nur störende, rein physikalische Umstände.

Man beobachtet nämlich bei der Aufnahme des obigen Kurvensystems der Polarisationsentladungen schon von Auge folgendes. Die Umgebung der Anode ist stets schwarz, so lange das Galvanometer auf den tiefen Punkten steht, und hell, so lange es die oberen Punkte anzeigt. Also müsste, wenn der obere Punkt nicht der Reaktion $Pb + Cl_2 = PbCl_2$ entsprechen soll, der helle Elektrolyt entweder eine Lösung von $PbCl_4$ enthalten, oder physikalisch mit Cl_2-Gas übersättigt sein, der dunkle Elektrolyt, dem nach Garrard reversiblen Punkte entsprechend, müsste aber normales $PbCl_2$ enthalten. Sorgfältige chemische Analysen zeigen aber das Gegenteil, der helle Elektrolyt hat die normale Zusammensetzung $PbCl_2$, der dunkle enthält Metall im Ueberschuss, entsprechend der Thatsache, dass in ihm der Metallnebel gelöst und verteilt ist. Nachdem die Analyse keine Anhaltspunkte für die Annahme des Körpers $PbCl_4$ in dem hellen Elektrolyten ergab, war es immerhin noch möglich, dass derselbe physikalisch mit Chlor übersättigt war, das der Analyse entgehen konnte, sowie ferner, dass die Uebersättigung in der Elektrode stattfindet. Gegen ersteres spricht aber die direkte Messung von geschmolzenen Ketten. Man kann nämlich bei höheren Temperaturen mit Leichtigkeit Chlorgaselektroden dadurch herstellen, dass man das Chlorgas durch einen röhrenförmigen Kohlenstift in den geschmolzenen Elektrolyt einleitet. Schon Czepinski hat diesen Weg betreten, um die erhaltene Polarisation zu prüfen. In der letzten Zeit sind nunmehr eine Reihe von Ketten, die mit Chlorgas gebildet waren, im hiesigen Laboratorium gemessen worden, und es ergab sich völlige Uebereinstimmung der so erhaltenen Werte mit den sogen. nicht depolarisierten Polarisationswerten. Ich konnte bereits in Zürich die Kette

$$Pb \mid PbCl_2 \mid Cl_2 \mid C$$

experimentell vorführen und zeigen, dass ihre E. M. K. 1,2 Volt (bei etwa 600°) ist.

Es blieben mithin die Erscheinungen zu untersuchen übrig, auf welche der anodische Kohlenstift selbst von Einfluss sein konnte. Mit dieser Arbeit war Herr Auerbach beschäftigt. Für die Aufklärung der Sachlage hat sich wieder das Faradaysche Gesetz als der richtige Leitweg bewährt, und wir unternahmen es, die Gültigkeit oder die Abweichungen vom Faradayschen Gesetze an den Anoden zu erweisen. Zu diesem Zwecke wurde der elektrolytische Apparat so eingerichtet, dass das entstehende Chlorgas in Jodkalium geleitet wurde und dann titriert werden konnte. Hierbei ergab sich nun die zweite überraschende Thatsache, dass die Stromausbeute an Chlor von derjenigen an Metall bei einem und demselben Versuch einen völlig unabhängigen Verlauf zeigt. Wird die Elektrolyse im V-Rohr vorgenommen, und beträgt



z. B. die Stromausbeute an Metall 70 bis 80 $^0/_0$, so kann die Chlorausbeute gleichzeitig nur z. B. 40 bis 50 Proz. der theoretischen Menge betragen. Es finden also an der Anode Chlorverluste statt, die grösser als die Metallverluste an der Kathode sind. Dies legte natürlich den Gedanken nahe, nunmehr sorgfältig im anodischen Schenkel auf eine höhere Chlorverbindung des Bleies zu fahnden. Wie schon erwähnt, misslangen aber diese Versuche völlig, die Chlorverluste lassen sich nicht im anodischen Elektrolyten analytisch wiederfinden. Man beobachtet aber den Ueberschuss des Chlorverlustes als ungemein abhängig von der Beschaffenheit der Elektroden, und insbesondere verringert sich der Chlorverlust bei Elektroden, welche schon gebraucht waren. Verfolgt man nun an ein und derselben Elektrolyse im gleichen Apparat den Gang der Stromausbeute nach der Zeit, in dem zuerst ein neuer Kohlenstab als Anode angewandt wird, so zeigt sich, dass sich der Chlorverlust gegen den Metallverlust bei fortschreitender Elektrolyse immer mehr und mehr verringert, während der Metallverlust konstant bleibt. Der Chlorverlust nähert sich mehr und mehr dem Metallverlust, bis endlich nach längerer Zeit das System so arbeitet, dass beide nunmehr konstant und gleich gross sind.

Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Erscheinung davon herrührt, dass der Kohlenstift sich allmählich bis in sein Inneres hinein mit Chlor sättigt, und es sind die Chlorverluste der Absorption des Chlors durch den Kohlenstift zuzuschreiben. Im Augenblick, wo der Kohlenstift mit Chlorgas gesättigt ist, wird dann die anodische Stromausbeute der kathodischen gleich.

Beobachtet man nun in einem solchen Systeme zwischendurch die Kurven der Polarisationsentladung, so zeigt es sich, dass das oben beschriebene Kurvenbild (Fig. 250) vorhanden ist und nun seine völlige Erklärung in der anodischen Stromausbeute findet. Die Ausbildung des ersten (höheren) Punktes der E. M. K. der Polarisation erfolgt ganz genau in dem Maasse, als wie die Stromausbeute an der Anode steigt. Ist dieselbe der Metallausbeute gleich geworden, so verschwindet der depolarisierte zweite (niedrigere) Punkt.

Ebenso erhält man bei völliger Trennung des Kathoden- und Anodenraumes nur dann einen absolut normalen Ausschlag der Polarisationsentladung, wenn die Anode mit Chlor gesättigt ist.

Mithin ist nunmehr erwiesen, dass die verschiedenen Polarisationswerte, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erhalten werden, sowohl an der Kathode wie an der Anode immer mit Materialverlusten Hand in Hand gehen.

Es darf somit das Entstehen höherer elektrolytischer, gegenelektromotorischer Kräfte keineswegs auf Uebersättigungserscheinungen zurückgeführt werden. Diese können nur in den allerseltensten Fällen auftreten, stets hat man mit Materialverlusten zu kämpfen.

Durch diese Untersuchungen ist nunmehr erwiesen, dass die konstante hohe E. M. K. der Polarisationsentladung 1,2 Volt bei etwa 600^0 (Bleichlorid), die von uns als der freien Bildungsenergie des Chlorbleies nach der Gleichung

$$Pb + Cl_2 = PbCl_2$$

angesehen wird, dann und nur dann zu beobachten ist, wenn das Gesetz von Faraday sowohl an der Kathode, als auch an der Anode erfüllt ist. Gleichzeitig ist durch dieselben die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei geschmolzenen Salzen zum ersten Male an der Anode erwiesen.

Ich glaube, dass nach diesen Darlegungen die Ansichten über die Elektrolyse geschmolzener Salze, wie ich dieselben entwickelt habe, als im wesentlichen richtig betrachtet werden dürfen, und es dürfte in der Folge keine weitere Schwierigkeit mehr haben, die oft sonderbar erscheinenden Thatsachen bei den geschmolzenen Salzen zu erklären, sowie die Behandlungsweise für das Arbeiten mit diesen Körpern vorzuschreiben.

Anhangsweise sei auch erwähnt, dass wir der freundlichen Anregung Bredigs, die sogen. Metalllösungen in den Schmelzen optisch daraufhin zu untersuchen, ob dieselben Suspensionen sind oder wirkliche Lösungen, gefolgt sind. Hiernach sind die gefärbten Nebel, welche die Metalle in ihre Schmelzen entsenden, als wirkliche Lösungen zu betrachten.

Ueber die hier zuletzt erwähnten Verhältnisse der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes



an der Anode, den Abweichungen von demselben, sowie den Zusammenhang der anodischen Ausbeuten mit den Kurven der Polarisationsentladung, sowie endlich die Untersuchungen, ob Lösungen vorliegen, wird Herr Auerbach in einer demnächst erscheinenden Arbeit berichten. Herr Sacher wird dann in einer ebenfalls demnächst erscheinenden Arbeit die Konsequenzen dieser Anschauungen auf die Methoden der Zersetzungsspannung bei geschmolzenen Salzen ziehen.

(Eingegangen: 11. Juni.)

REPERTORIUM.

METALLE.

Jahresbericht des Vereins für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund für das Jahr 1900. 1. Allgemeiner Teil. Ausgegeben im März 1901, Essen. Thaden und Schmemann. Der Inhalt dieser für die Bergbaustatistik wichtigen Veröffentlichung bezieht sich auf Produktion und Marktlage, Verkehrswesen, Gesetzgebung, Verwaltung und Rechtssprechung, innere Angelegenheit des Vereins. Die Ausfuhr an Steinkohlen betrug in Tonnen 15275805 im Jahre 1900 (gegen 13943174 i. J. 1899), die Einfuhr 7384049 (gegen 6220489); Braunkohlen: Ausfuhr 52795 (gegen 20925), Einfuhr 7960313 (gegen 8616751); Koks: Ausfuhr 2229188 (gegen 2137985), Einfuhr 512690 (gegen 462577). Die Gesamterzeugung an Roheisen ergiebt sich

	1900	1889
	in Tonnen	
Puddelroheisen und Spiegeleisen . .	1612664	1663562
Bessemerroheisen .	495770	516959
Thomasroheisen . .	4826459	4424052
Giessereiroheisen u. Gusseisen erster Schmelzung . .	1487929	1424732
zusammen	8422842	8029305.

1899 wurden in Deutschland 150,8 kg Eisen pro Kopf der Bevölkerung produziert, 128,5 kg konsumiert, in Grossbritannien 230,6, resp. 133,3; in Belgien 147,1, resp. 92,1; in den Vereinigten Staaten 184,1, resp. 186,6. — Der Schrift ist eine Denkschrift über die Verhandlungen des deutschen Reichstages über die Kohlenfrage hinzugefügt. H. D.

Legierungen von Kupfer und Zinn. A. Baikoff. Ber. d. Russ. physik.-chem. Ges. vom 1./14. März 1901; Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 420, 421. Von Le Chatelier und Herschkowitsch ist die Existenz der Metallverbindung Cu_4Sn angezweifelt worden. Verf. konnte dieselbe auf mikroskopischem Wege, wie durch Schmelzpunktsbestimmungen nachweisen. Zusammensetzungen zwischen Cu_3Sn und Cu_4Sn bestehen aus zwei Komponenten, einer bläulichen, Cu_3Sn, und einer gelblichen, Cu_4Sn. Verf. stellt einige der bekannten Metallverbindungen des Kupfers zusammen: $AgCu$, $CdCu_2$, $AlCu_3$, $SnCu_4$, $SbCu_3$, SCu_2, JCu, wonach es scheint, dass die Metalle auch in ihren Verbindungen untereinander dem periodischen Gesetz folgen. H. D.

Elektrolytische Reinigung von Quecksilber. Woolsey Mac A. Johnson. Electric. World and Engineer **37**, 634. Die von Ostwald vorgeschlagene Methode der Reinigung von Quecksilber für wissenschaftliche Zwecke, Durchtropfen durch eine hohe Säule verdünnter Salpetersäure, beruht darauf, dass die verunreinigenden positiveren Metalle, wie *Zn*, *Cd*, *Cu*, *Pb*, wegen ihrer grösseren Lösungstension schneller aufgelöst werden, als *Hg*. Verf. bringt das zu reinigende Quecksilber auf den Boden einer Krystallisierschale als Anode, ordnet darüber Kohlenelektroden als Kathode an, und elektrolysiert mit 1 Volt. Die verunreinigenden Metalle gehen in Lösung, nicht aber *Hg*, von den Kohlen entweicht Wasserstoff. Verf. berechnet diese Spannung aus dem Potential des Quecksilbers —0,75 Volt für $H = 0$, und der Casparischen Ueberspannung; es ist aber zu berücksichtigen, dass 0,75 Volt für eine normale Quecksilberlösung gilt, die aber in der vom Verf. benutzten Lösung (4 % KNO_3 + 17 % HNO_3) nicht vorhanden sein dürfte, so dass bei 1 Volt wohl auch viel Quecksilber in Lösung gehen wird, wenn die unedleren Metalle grösstenteils aufgelöst sind. Der Strom muss also zur rechten Zeit unterbrochen werden. Soll auch Silber entfernt werden, welches ja allerdings meistens nicht stört, so fügt Verf. *KCl* hinzu, um die Konzentration der Silber-Ionen zu verringern. Das Verfahren arbeitet am günstigsten bei möglichst schwachen, doch andauernden Strömen. Die Lösung wird von Zeit zu Zeit erneuert. H. D.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

G. Komppa hat die **Elektrosynthese der Dekamethylendicarbonsäure** nach dem Verfahren von Crum-Brown und J. Walker (Ann. **261**, 121 [1891]) mit gutem Erfolg durchgeführt (Ber. **34**, 900 [1901]). Pimelinsäure $COOH(CH_2)_5COOH$ wurde in ihren Diäthylester verwandelt, dieser durch die berechnete Menge alkoholisches Kali in das Esterkaliumsalz verwandelt und dessen wässerige Lösung in einem Platintiegel als Kathode unter Ver-

wendung einer Anode aus einer Platindrahtspirale elektrolysiert. Nach dem Schema

$$\begin{array}{lll} CH_2 \cdot COOC_2H_5 & & CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ & & \vert \\ 2\,(CH_2)_3 & = 2\,CO_2 + & (CH_2)_8 \\ & & \vert \\ CH_2 \cdot COO - & & CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

schied sich der Dekamethylendicarbonsäurediäthylester als auf dem Elektrolyten schwimmendes Oel ab. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die freie Dekamethylendicarbonsäure $COOH(CH_2)_{10}COOH$ erhalten. Sie krystallisierte aus siedendem Wasser in feinen, flachen Nadeln, die zu silberglänzenden Schuppen auf dem Filter eintrockneten, bei 126° bis 127° schmolzen und identisch waren mit der früher von Noerdlinger (Ber. **23**, 2358 [1890]) als Dekamethylendicarbonsäure beschriebenen Substanz.

E.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Deutsche Export-Revue. Vierteljahrsschrift, herausgegeben von Albert Blom. Deutsche Verlags-Anstalt Stuttgart. Für die technischen Kreise unserer Leser ist ein Hinweis auf diese neue Zeitschrift, die in deutscher und englischer Sprache verbreitet werden soll, gewiss nicht ohne Wert. Der Probenummer nach scheint die Zeitschrift die Export-Interessen, denen sie dienen soll, zweckmässig zu vertreten. D. Red.

Bingen a. Rh. Das Rheinische Technikum, eine Anstalt, die sich ausschliesslich mit der Ausbildung im Maschinenfach und in der Elektrotechnik beschäftigt, zählt gegenwärtig 723 Schüler. Das in der schönsten Gegend von Bingen aufgeführte Unterrichtsgebäude nimmt einen Flächenraum von 1300 qm ein, ist vierstöckig und durchgehends mit elektrischem Licht und mit Centralheizung versehen. Es unterrichten an der Anstalt 25 Fachlehrer. Der Leiter des Instituts ist der im Lehrfache bekannte Regierungsbaumeister Hoepke.

SPRECHSAAL.

Jubiläum.

Am Sonnabend, den 15. Juni 1901, feierte Professor Dr. G. Lunge in Zürich das Jubiläum seiner 25jährigen Wirksamkeit am eidgen. Polytechnikum. Dem Jubilar wurde am Freitag Abend ein Fackelzug gebracht. Am Sonnabend verwandelte sich das Chemiegebäude in eine Fest- und Kommershalle.

Lunges Wirksamkeit und Verdienste um die Entwicklung der chemischen Abteilung des eidgen. Polytechnikums dürfen nicht unterschätzt werden. Ihm verdankt man in erster Linie den berühmten, prachtvollen Bau des Chemiegebäudes, das heute noch an Grösse unübertroffen dasteht. Ferner liess sich Lunge angelegen sein, durch stetige Neuangliederung aller der verschiedenen Richtungen und Spezialzweige, die sich in der Chemie entwickelt haben, die technisch-chemische Schule des Polytechnikums zu erweitern und zu vervollkommnen.

So ist es z. B. Lunges Initiative zu verdanken, dass die Elektrochemie am Züricher Polytechnikum eine Heimstätte gefunden hat und sich in derselben in völlig selbständiger und unabhängiger Weise entwickeln kann.

Wohl selten dürfte die Gabe der völligen Uneigennützigkeit und des Gemeinsinns einem Manne in so reichem Maasse zu teil geworden sein, wie G. Lunge, und so kam es, dass Regierungsvertreter, Kollegen und Schüler den Jubilar an diesem Tage in gleicher Weise herzlich begrüssten und beglückwünschten.

Richard Lorenz.

Berichtigung.

In Heft 51, S. 726, Spalte 2, Zeile 12 bis 13 ist zu lesen: Ferrit „im analytischen Sinne“ völlig .... statt „an analytischer Säure“ ... F. Haber.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Oesterreich.

Patentaufgebote.

Hernádthaler ungar. Eisenindustrie, A.-G., Budapest, Magnetischer Separator. Kl. 1 vom 5. 6. 99.

Ges. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Cie. m. b. H., Köln, Verfahren zur Erzeugung von Glas auf elektrischem Wege. Kl. 32a vom 13. 7. 00.

Borchers, Aachen, Elektrischer Ofen. Kl. 40b vom 4. 4. 00.

Hernádthaler ungar. Eisenindustrie, A.-G., Budapest, Rotierender magnetischer Separator. Kl. 1 vom 5. 6. 99.

Kentler und Steinert, Köln, Verfahren und Apparat zur magnetischen Scheidung. Kl. 1 vom 31. 5. 00.

Schuckert, Nürnberg, Elektrischer Schmelzofen. Kl. 40b vom 16. 5. 00.

— — Elektrischer Schmelzofen. Kl. 40b vom 16. 5. 00.

Haas, Aue, Cirkulationsanordnung für elektrolytische Apparate. Kl. 75c vom 18. 5. 00.

Kellner, Wien, Diaphragma für elektrolytische Apparate. Kl. 75c vom 12. 4. 00.

Brandt, Leipzig, Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen. Kl. 36e vom 19. 5. 00.

Daseking und Brandes, Hannover, Akkumulator. Kl. 21b vom 18. 12. 99.

Kreuser, Mechernich, Elektromagnetischer Erzscheider zur gleichzeitigen Trennung verschieden starker magnetischer Stoffe. Kl. 1 vom 9. 2. 99.

Beckmann, Witten, Verfahren zur Herstellung von Bleisuperoxyd, besonders als haltbarer Ueberzug auf Sammlerelektroden. Kl. 21b vom 16. 3. 00.

Stendebach und Reitz, Leipzig, Verfahren zur Herstellung hochporöser Füllmasse in Masseplatten. Kl. 21b vom 16. 10. 99.

Ges. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Cie. m. b. H., Köln, Verfahren und Ofen zum Schmelzen und Läutern von Glas auf elektrischem Wege. Kl. 32a vom 13. 7. 00.

Nodon und Bretonneau, Paris, Verfahren zum Imprägnieren von Faserstoffen unter Anwendung des elektrischen Stromes. Kl. 38d vom 16. 3. 99.

Liebermann, Berlin (Marino, Brüssel), Verfahren zur Herstellung von elektrolytischen Bädern. Kl. 48a vom 23. 10. 98.

Quintaine, Argentieul, Verfahren zum Ausfällen von chemisch reinem Zinn auf elektrolytischem Wege. Kl. 48a vom 24. 3. 00.

Wilson, Putney, Verfahren und Apparate zum Ueberziehen von Metallen oder Metalllegierungen auf elektrolytischem Wege. Kl. 48a vom 26. 6. 00.

Schoop, Doozweil, Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Kl. 57c vom 27. 7. 00.

Erggelet, Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mittels Chromsäure im elektrischen Bade. Kl. 12e vom 5. 1. 00.

Elmores Metal Co., London und Preschlin, Schladern, Kathodenantrieb. Kl. 48a vom 2. 6. 00.

Allgem. Akkumulatorenwerke G. Böhmer & Co., Berlin, Verfahren zur Herstellung wirksamer Masse für elektrische Sammler. Kl. 21b vom 25. 4. 00.

Behrend, Frankfurt a. M., Isolationsplatte für Sammlerelektroden. Kl. 21b vom 3. 4. 00.

Relin und Rosier, Levallois-Perret, Sammlerelektroden. Kl. 21b vom 22. 12. 99.

Gysinge Aktiebolag, Stockholm, Elektrischer Ofen. Kl. 36e vom 5. 5. 00.

Société Giraud & Cie., Donlaincourt, Vorrichtung zum elektrischen Schweissen von Kettengliedern. Kl. 49b vom 26. 1. 00.

Patenterteilungen.

U bedeutet: Umwandlung des früheren Privilegiums in ein Patent.

Petersson, Alby (Schweden), Verfahren, um auf elektrischem Wege zur Reduktion von Erzen dienende Gase zu erhitzen. Kl. 40. Nr. 3166 vom 15. 8. 00.

Keller, St. Quen, Elektrischer Schmelzofen. Kl. 40. Nr. 3175 vom 1. 8. 00.

Heraeus, Hanau, Verfahren zur Herstellung von elektrischem Widerstandsmaterial. Kl. 21. Nr. 3012 vom 15. 8. 00.

Heimel und Kolowrat, Sammlerelektrode. Kl. 21b. Nr. 3374 vom 14. 6. 98. U.

Michalowski, Krakau, Elektrode für Stromsammler. Kl. 21b. Nr. 3388 vom 1. 8. 00.

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin, Verfahren zur Herstellung elektrischer Widerstände oder Heizkörper aus Metalloxyden. Kl. 21f. Nr. 3412 vom 1. 10. 00.

Kreuser, Mechernich, Elektromagnetischer Erzscheider mit drei gegeneinander umlaufenden Wellen. Kl. 1. Nr. 3366 vom 15. 10. 00.

Schollmeyer, Dessau, Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon. Kl. 89a. Nr. 3401 vom 15. 9. 00.

Perrot, Nantua, Verfahren zur Herstellung von Elektroden mit hermetisch geschlossenem, porösem Gefässe für plastische aktive Massen. Kl. 21b. Nr. 3348 vom 1. 6. 00.

Stanecki, Lemberg, Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. Kl. 21b. Nr. 3350 vom 1. 7. 00.

Knickerbocker Trust Company, New York, Elektrizitätssammler mit zweipoligen Elektroden. Kl. 21b. Nr. 3351 vom 1. 9. 00.

Rosner, Mistelbach, Gegossene Positivelekrode mit gleichmässig verteilter Stromzuführung. Kl. 21b. Nr. 3352 vom 15. 11. 99.

Ges. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Cie., Köln, Elektrischer Glasschmelzofen. Kl. 32a. Nr. 3278 vom 1. 10. 00.

Darlay, Paris, Eine Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Metallüberzügen auf Metallen mittels Kontakt. Kl. 43a. Nr. 3355 vom 15. 9. 00.

Höchster Farbwerke, Höchst, Verfahren zur Darstellung von Chromsäuren aus Chromoxydsalzlösungen durch Oxydation auf elektrolytischem Wege. Kl. 12b. Nr. 3521 vom 12. 11. 98. U.

Kreuser, Mechernich, Elektromagnetischer Erzscheider mit gegeneinander umlaufenden Walzen. Kl. 1. Nr. 3605 vom 1. 10. 00.

Lühne, Aachen, Elektrischer Schmelzofen zur Erzeugung von Glas. Kl. 32a. Nr. 3605 vom 1. 11. 00.

Jungner, Stockholm, Primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen. Kl. 21b. Nr. 3853 vom 15. 11. 00.

Andreas, Dresden, Verfahren zur Herstellung vom Sammlerelektroden. Kl. 21b. Nr. 3977 vom 15. 11. 00.

Ges. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Cie., Köln, Verfahren zur Erzeugung von Glas auf elektrischem Wege. Kl. 32a. Nr. 4040 vom 1. 1. 01.

Borchers, Aachen, Elektrischer Ofen. Kl. 40b. Nr. 3947 vom 1. 1. 01.

Lehmann und Mann, Berlin, Akkumulatorplatte. Kl. 21b. Nr. 4429 vom 14. 10. 97. U.

Grauer, Lauffen, Apparat für elektrochemische und elektrothermische Schmelzarbeiten, insbesondere für die Herstellung von Calciumcarbid. Kl. 12. Nr. 3230 vom 1. 10. 00.

NEUE BÜCHER.

Die Zerlegung des Praseodyms und Darstellung seltener Erden mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode. Von Dr. R. Böhm. Mit zwei Spektraltafeln und sieben Tabellen. 80 Seiten. Verlag von F. Starke, Halle a. S. 1901.

Die Arbeit enthält zunächst die Geschichte der Entdeckung der Yttererden und Ceritmetalle und eine zusammenfassende Darstellung der Kenntnisse über die Absorptionsbanden des Didyms. Im speziellen Teile wird eine Methode der Trennung der Yttererden voneinander beschrieben, die auf fraktionierter Ausfällung der neutralen Salze als Chromate beruht, und eine zur Trennung der Ceritmetalle untereinander, von den Yttererden und von Thorium, die auf fraktionierter Fällung mit Ammoniak beruht, Methoden, die in grösseren Mengen reine Oxyde in verhältnismässig

kurzer Zeit herzustellen gestatteten. Nach des Verf. Erfahrungen enthalten die Ceritoxydgemische, sowohl aus Cerit, Orthit, als auch Monazit, abgesehen von etwa einigen Prozenten Gadoliniterden, sicher zehn verschiedene Erden, nämlich: 1. Cer, 2. Lanthan, 3. Neodym, das die von Forsling angegebenen Banden zeigt und durch Verfassers Methode nicht weiter zerlegt werden konnte, 4. Samarium mit den von Bettendorff und anderen angegebenen Banden, 5. eine Komponente des Praseodyms, charakterisiert durch die Absorptionsbande im Gelb λ 589,6 (und 596,7 [?]), 6. eine Praseodymkomponente mit den Absorptionsbanden λ 481,2 und 444,0, 7. eine Praseodymkomponente mit der Absorptionsbande λ 469,0, 8. eine Erde mit λ 475,0, 9. eine Erde mit λ 460,0 und 10. eine solche mit λ 433,0. Verfasser schlägt vor, überhaupt keine Elemente mehr in die Atomgewichtstabellen aufzunehmen, deren Oxyde nicht in reinem Zustande gewonnen und deren Atomgewichte nicht wenigstens annähernd festgestellt sind, verzichtet deshalb auch auf Namengebung. — Die Arbeit macht den Eindruck grosser experimenteller Sorgfalt. H. D.

Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. A. Classen. Erster Band, unter Mitwirkung von H. Cloeren. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1901. 940 Seiten mit 78 Abbildungen und einer Spektraltafel. Preis 20 Mk.

Das vorliegende Werk kann als eine Erweiterung und Ergänzung der beiden bekanntesten Bücher des Verfassers, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse (das erste überhaupt erschienene Buch über Elektroanalyse) und des Handbuches der analytischen Chemie, betrachtet werden, und zwar als Ergänzung nach zwei Seiten hin. Das Handbuch ist vorzugsweise als Unterlage für den Unterricht im Laboratorium bestimmt und enthält dementsprechend die wichtigsten Methoden, die für den ersten Unterricht in Betracht kommen, berücksichtigt also nur die bekannteren Elemente, während das neu erschienene Werk in erster Linie einen zuverlässigen Ratgeber für den in der Technik stehenden Chemiker und den mit den Methoden und Kunstgriffen der Analyse bereits vertrauten Studierenden und Studierten bildet; es sind deshalb die bekannteren Methoden ziemlich kurz behandelt worden, um so ausführlicher aber — und das verleiht dem Buche einen besonderen Wert — die Trennungs- und Bestimmungsmethoden der selteneren Elemente. Die spezielle Chemie der seltenen Elemente ist ein noch recht unbekanntes Gebiet, und es muss allen, die dasselbe bearbeiten, ein zuverlässiges Buch sehr willkommen sein, das die bisherigen analytischen Erfahrungen über die seltenen Elemente in sachgemässer Form zusammenträgt. Um ein Beispiel zu nennen, so nehmen die Metalle Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym, Samarium, Scandium, Yttererden, Thorium, Zirkon, Beryllium, Niob und Tantal etwa 70 Seiten ein, in denen ausser den Reaktionen der Elemente die Bestimmungsmethoden, Trennungen voneinander, Analysengang für die Erze, Präparate des Handels, Glühkörper u. s. w. eingehend behandelt werden.

Zweitens ist das Buch insofern eine Ergänzung der oben genannten, als es ganz besonders Rücksicht auf die Bedürfnisse der Technik nimmt, indem sich die darin behandelten Methoden sowohl auf gewichtsanalytische, wie auf maassanalytische und elektrolytische Bestimmung der Elemente erstrecken — auch der Spektralanalyse ist ein weiter Raum gewidmet —, und indem ferner auf die für die Technik brauchbarsten und in technischen Laboratorien bewährten Methoden, sowie auf die für die Technik wichtigen Verbindungen und Gemenge besonders Rücksicht genommen ist. So nimmt das Eisen 118 Seiten ein, da die Bedürfnisse der Eisentechnik heutzutage ja eine sehr genaue Analyse der Verunreinigungen und Beimischungen des Eisens erfordern.

Der erste Band enthält die Elemente *Ag, Pb, Hg, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Se, Te, Ge, Mo, W, V, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Zn, Mn, Ni, Co, Fe, Al, Cr, U, In, Tl, Ga, Ce, La, Pr, Ne, Sa, Sc, Y, Yb, Th, Zr, Be, Nb, Ta, Ti, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li, Cs, Rb,* NH_4.

Schliesslich ist die technische Ausführung des Buches eine vorzügliche zu nennen, so dass wir nicht fehl gehen werden, wenn wir demselben eine schnelle Verbreitung prophezeien, ganz besonders in wissenschaftlichen und technischen Laboratorien. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 667. Müller, jetzt: Nancy, 31 rue Victor Hugo.

Ausgetreten.

Nr. 525. Elektrizitätsgesellschaft Triberg.
„ 735. Besson.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 54. 11. Juli 1901. VII. Jahrgang.

ELEKTROLYT-SCHLEIFWERKZEUGE[1]).

Von *Josef Rieder*-Leipzig.



ie Bearbeitung der Metalle durch Schleifen bildet eine uralte Arbeitsmethode — wohl eine der ältesten überhaupt. Diese Arbeitsweise hat im Laufe der Zeit sehr viele Wandlungen durchzumachen gehabt, und zwar sowohl in Bezug auf die Veränderung des Arbeitsfeldes, wie auch in Hinsicht auf die zur Anwendung kommenden Schleifwerkzeuze.

Es ist charakteristisch, dass gerade in einer Zeit, in welcher der Schleifstein aus natürlichem Gestein das einzige Schleifwerkzeug bildete, der Methode des Schleifens eine vorherrschende Stellung in der Metallbearbeitung zukam. Nach und nach veränderte sich das Bild. Die Ausbildung der modernen Werkzeugmaschine in Form der Drehbank, Hobel- und Fräsmaschine beschnitt dem Schleifstein sein Arbeitsfeld, und zum Schlusse blieb für ihn nichts zu thun mehr, als das Schärfen von Werkzeugen.

Allerdings trifft dies nur auf den natürlichen Schleifstein zu. Diesem selbst ist aber ein mächtiger Konkurrent entstanden in dem künstlichen Schmirgelschleifstein, der sich viel mehr den einzelnen Erfordernissen anpasst als sein Vorläufer. Sind beim natürlichen Stein die Arten der verstellbaren Formen nur sehr beschränkt, so giebt es bei dem künstlichen Schmirgelstein fast keine Form, in die er sich nicht bringen liesse; ein Umstand, der ihm ein ausgedehntes Verwendungsgebiet zusichert.

Bis vor kurzer Zeit war die Elektrotechnik nur Konsumentin der Schleiftechnik; mit der Erfindung des Carborundums ist sie auch bereits Lieferantin geworden, und im nachstehenden möchte ich ihr ein weiteres Feld auf diesem Gebiete zuweisen, nämlich das elektrolytisch hergestellte Schleifwerkzeug.

Die Herstellung solcher Schleifwerkzeuge geschieht in der Weise, dass durch galvanische Metallablagerung — hauptsächlich von Kupfer — die Schleifkörner aus Schmirgel oder Carborundum auf entsprechend gestaltete Metallkörper aufgekittet werden.

1) Nachdruck verboten.

Am einfachsten gestaltet sich die Ausführung, wenn ebene Flächen einseitig mit Schmirgel belegt werden sollen. In diesem Falle kann das Schleifkorn, nachdem es vorher mittels Graphit leitend gemacht wurde, auf die am Boden des Bades liegende Kathode aufgestreut werden, worauf die Verkittung ohne weiteres vor sich geht.

Das Graphitieren geschieht in der Weise, dass man Wachs, Paraffin u. s. w. in Benzin löst und mit dieser Lösung den Schmirgelsand anfeuchtet. Nach dem Trocknen ist jedes einzelne Korn mit einer feinen Schicht des gelösten Materials überzogen und nimmt nunmehr, mit Graphit geschüttelt, denselben vorzüglich an.

Man kann auch den graphitierten Schmirgel in einer porösen Zelle unterbringen, und diese in einem Bade, derart, dass sich die Anode ausserhalb befindet. Steckt man in den Schmirgelsand dann die zu überziehenden Waren, so befestigen sich die Körner. Die Kupferschicht wird später in freiem Bade verstärkt.

Eine andere Ausführungsart beruht darauf, den Schmirgel vorerst mit einem im Bade löslichen Klebemittel mechanisch zu verkitten. Hauptsächlich benutzte ich hierfür Gelatine.

Ist der Niederschlag so weit gediehen, dass die Körner ohne Klebemittel haften, so werden durch Eintauchen in heisse Lauge alle Spuren des Klebemittels entfernt und alsdann weiter niedergeschlagen.

Schliesslich wird durch Abschleifen der Schmirgel blossgelegt. Man kann auch durch Anätzen die Körner noch mehr freilegen.

Die so hergestellten Schleifflächen haben gegenüber anderen Schleifscheiben sehr abweichende Eigenschaften. Vor allem ist das Korn geschlossen, d. h. jedes einzelne Schleifkorn ist gewissermassen gefasst. Dies bedingt eine geringe Abnutzung solcher Flächen. Mit einer Scheibe von 140 mm Durchmesser konnten bei 10 g Verlust der Schleifscheibe 70 g Stahl

weggeschliffen werden, während bei anderen Schmirgelscheiben bei derselben Umdrehungszahl und demselben Verlust an Schleifmaterial höchstens 20 g weggenommen werden können. Das Verhältnis wird sich aber noch günstiger stellen, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit erhöht wird, und es ist auf einen Höchstverlust von 10% bei Stahl zu rechnen.

Demgegenüber ist die Greiffähigkeit naturgemäss geringer als bei Schleifscheiben mit

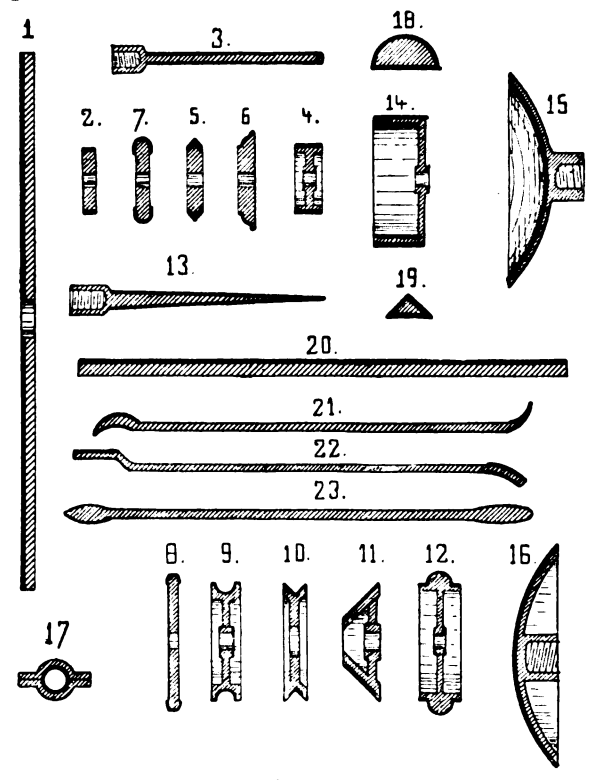


Fig. 251.

offenem Korn. Bedenkt man aber, dass die Umlaufgeschwindigkeit ein Vielfaches der gewöhnlichen Schmirgelscheibe sein kann, und dass nicht nur die Abnutzung geringer wird, sondern auch die Leistungsfähigkeit zunimmt, wenn man die Geschwindigkeit vergrössert, so ist es nicht als ausgeschlossen zu betrachten, dass die Elektrolytschleifscheibe auch in Bezug auf Leistungsfähigkeit mit konkurrieren können wird.

Man wird auch lieber das viel härtere Carborundum nehmen, da wegen des geringen Materialverlustes der höhere Preis gar keine Rolle spielt.

Doch dies nur nebenbei. Die Frage, welche Art von Schmirgelscheiben in einer gewissen Zeit am meisten Material wegnimmt, würde eine Rolle spielen, wenn die Elektrolytscheibe mit den grossen, groben Schmirgelscheiben in Konkurrenz treten sollte. Dies habe ich jedoch nicht beabsichtigt, als ich die Versuche in dieser Angelegenheit begann, sondern ich wollte lediglich Werkzeuge schaffen, wie sie mit den heutigen Hilfsmitteln teils schwer, teils überhaupt nicht zu schaffen sind, und zwar Werkzeuge, für die ein sehr bedeutendes Verwendungsgebiet vorliegt.

Die Fig. 1 bis 23 (siehe Gesamtfigur 251) geben einige Formen, für welche der Elektrolytschleifbelag gedacht ist. Letzterer ist durch einen starken Strich gekennzeichnet. Fig. 1 ist eine Blechscheibe mit einseitigem Elektrolytbelag, welche zum Schärfen kleiner Werkzeuge dienen soll. Zu diesem Zwecke kommen heute Metallscheiben in Anwendung, welche mit Schmirgelleinen belegt sind. Fig. 2 ist ein einfaches kleines Rädchen, wie solche jetzt ebenfalls verwendet werden, und zwar zum Ausschleifen von Löchern, hauptsächlich an gehärteten Kaliberringen, die sich beim Härten verziehen. Die Rädchen aus Schmirgelmasse brechen bei der Kleinheit — es kommen nur wenige Millimeter Durchmesser in Betracht — sehr leicht. Zu demselben Zweck kann bei sehr kleinen Löchern eine Welle mit Elektrolytbelag in Anwendung kommen, wie solche durch Fig. 3 dargestellt wird. Fig. 4 kann angewendet werden, wenn eine grössere Schleiffläche gewünscht wird, ohne dass man den Grundkörper zu schwer machen will.

Die Fig. 5 bis 12 zeigen Rädchen mit verschieden profiliertem Belag. Solche Rädchen können sehr gut dazu dienen, um Façonwerkzeuge nachzuschärfen. Bei der geringen Abnutzung dieser Scheiben kann die Form sehr lange erhalten werden. Hierzu gehört auch Fig. 13, welche eine konische Welle darstellt, mittels welcher konische Löcher präzis ausgeschliffen werden können. Fig. 14 stellt eine Glockenscheibe, Fig. 15 und 16 Scheiben mit konvexer und konkaver Schleiffläche dar.

Neben beweglichen Werkzeugen kommen auch solche in Betracht, welche nicht an und für sich beweglich angeordnet werden. Hierzu gehört eine sogen. Schmirgelzange, wie sie Fig. 17 zeigt, oder Schmirgelfeilen, wie sie in Fig. 18 und 19 im Schnitte dargestellt sind

Solche Schmirgelflächen werden heute gerne derart hergestellt, dass man Hölzer in der geeigneten Form mit Schmirgelpapier überzieht, und dienen in der Feinmechanik zum Abschleifen von gedrehten Wellen.

Fig. 20 zeigt uns eine ebene Metallplatte, welche einseitig mit Elektrolytbelag versehen ist. Sie soll dazu dienen, Metallgegenstände eben abzurichten und ihnen zugleich eine schön sauber geschliffene Oberfläche zu geben. Derartige grosse Platten können auch laufend gemacht werden.

Endlich zeigen Fig. 21 bis 23 Riffeln für Graveure und Ciseleure. Heute wird derart verfahren, dass die Gravierung erst mit Feilenriffeln abgeriffelt und mittels Hölzern und Schmirgel geschliffen wird, um die Feilstriche zu entfernen.

Diese Arbeit lässt sich jedoch viel sauberer mit diesen Elektrolytriffeln machen.

Es liess sich auf die Verwendungsarten natürlich nur flüchtig eingehen, so lange nicht für die einzelnen in Betracht kommenden Zweige durch längere Verwendung genügend Material gesammelt ist.

Nach den bisherigen Versuchsresultaten darf man hoffen, dass es gelungen ist, der Elektrotechnik ein neues Arbeitsgebiet, und der Metallbearbeitungstechnik ein neues Werkzeug zuzuführen. Möglicherweise trifft letzteres auch auf andere Gewerbe zu, die mir nicht bekannt sind.

(Eingegangen: 11. Mai.)

EIN KLEINER BEITRAG ZUR AMMONIUM-FRAGE IN WÄSSERIGER LÖSUNG.

Von *G. Bredig.*



Bekanntlich hat Drude[1]) gefunden, dass es namentlich hydroxylhaltige Stoffe sind, welche anomale, d. h. eine im Verhältnis zu ihrer Leitfähigkeit zu grosse elektrische Absorption zeigen. Diese Thatsache schien mir besonders geeignet zur Untersuchung der Frage, ob gewisse Ammoniakderivate als Anhydride vom Typus NH_3, oder als Hydrate vom hydroxylhaltigen Typus $NH_4 \cdot OH$ in wässeriger Lösung vorhanden sind[2]). Der zweite Typus müsste wegen seines Hydroxylgehaltes im Gegensatz zum Anhydrid anomale Absorption elektrischer Wellen zeigen.

Nachdem ich schon in Gemeinschaft mit den Herren Kistiakowsky, Stiessberger und Torey gelegentlich starke Absorptionsänderungen an organischen Basen bei Wasserzusatz qualitativ beobachtet hatte, hat auf meine Bitte Herr Professor Drude die Güte gehabt, die nur schwach leitenden wässerigen Lösungen von Pyridin und von Betaïn quantitativ zu untersuchen und seine Ergebnisse mir zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **23**, 318 (1897).

2) Diese Zeitschr. **4**, 493 (1898); Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 258 (1899); Abegg, diese Zeitschr. **7**, 677 (1901), Nr. 48.

Es wurden in der That starke anomale Absorptionen beobachtet. So zeigte ein Gemisch aus gleichen Volumen Pyridin und Wasser den Absorptionsindex $\varkappa = 0{,}036$, während er nach der Leitfähigkeit des Gemisches nur $\varkappa = 0{,}005$ hätte betragen dürfen. Pyridin allein hatte $\varkappa = 0{,}018$, also merklich weniger als mit Wasserzusatz. Wasser allein absorbiert auch kaum. Demnach ist die Existenz eines Hydrates $C_5H_5NH \cdot OH$, welches stärker absorbiert als seine Komponenten, ziemlich wahrscheinlich[1]).

Eine wässerige Betaïnlösung (66 % Betaïn) hatte den Absorptionskoëffizienten $\varkappa = 0{,}182$, während er nach ihrer Leitfähigkeit nur $\varkappa = 0{,}0011$ sein sollte. Also ist auch hier die Hydratformel $CH_2 < \begin{smallmatrix} N(CH_3)_3 \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix}$ wahrscheinlicher[2]), als die Anhydridformel $CH_2 < \begin{smallmatrix} N(CH_3)_3 \\ CO \end{smallmatrix} > O$.

Die Art dieser meiner, mit Rücksicht auf die Prämissen noch mit aller Reserve gezogenen Schlussfolgerung ist ähnlich der, nach welcher man aus der Farbänderung beim Mischen zweier Stoffe auf eine chemische Wechselwirkung zwischen ihnen schliesst (vergl. Abegg l. c.).

1) Goldschmidt und Constam, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 2976 (1883); von Zawidski, Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 194 (1900).

2) Vergl. Winkelblech, Zeitschr. f. phys. Chemie **36**, 546 (1901).

Gerade so, wie die Lichtabsorption unter chemischer Verbindung sich ändert, wenn man weisses, wasserfreies Kupfersulfat mit Wasser zusammenbringt, so ändert sich hier die elektrische „Farbe" des Pyridins durch den Wasserzusatz, und gerade so wie beim Kupfersulfat kann man auch hier geneigt sein, diese elektrische „Farbenänderung" durch **Hydratbildung** zu erklären, wie schon **Drude** beim Acetaldehyd im Gemisch mit Wasser (l. c.) geschlossen hat.

(Eingegangen: 15. Juni.)

ZUR KENNTNIS DER ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION AROMATISCHER NITROKÖRPER ZU AMINEN[1]).

Von Dr. *A. Chilesotti.*

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)



ei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper war es bisher nur gelungen, die Bedingungen festzustellen, unter denen man glatt zu Hydroxylamin-Abkömmlingen[2]) (bezw. Amidophenolen[3]) oder zu den Azoxy-[4]), den Azo-[5]) oder Hydrazoverbindungen[5]) (bezw. Benzidinen[4])) gelangen konnte, die gleiche Möglichkeit bestand aber für die elektrolytische Gewinnung der Amine bisher nicht. Diese Lücke ist nunmehr durch die schönen Verfahren ausgefüllt, welche seitens der Firma C. F. Boehringer & Söhne[6]), sowie vor kurzem von Elbs und Silbermann[7]) bekannt gegeben sind. Jene setzt zu dem gedachten Zwecke der sauren Lösung oder Suspension des Nitrokörpers kleine Mengen von Salzen des Zinns, Kupfers, Quecksilbers oder des dreiwertigen Eisens oder Chroms zu, diese benutzen statt der früher von Elbs angewandten Zinkkathode jetzt mit ausgezeichnetem Erfolge eine Bleikathode gegenüber einem nicht allzu stark sauren Elektrolyten.

Nachdem ich durch kurze Referate in der Zeitschrift für angewandte Chemie[1]) von den Grundzügen der Boehringerschen Arbeitsweise Kenntnis genommen hatte, habe ich einige Versuche angestellt, um diese Verfahren etwas näher kennen zu lernen, und dabei mich von ihrem ausserordentlich hohen Werte überzeugt, den ja inzwischen auch Häussermann[2]) hervorgehoben hat. Obgleich meine Erfahrungen die Angaben der genannten Patente bestätigen, glaube ich doch, dass vielleicht demjenigen, der im Laboratorium die Verfahren ausführen will, einige noch etwas nähere Angaben über die Versuchsbedingungen gelegen kommen können, und halte es daher bei der grossen Wichtigkeit des Gegenstandes nicht für ganz überflüssig, meine Versuche hier wiederzugeben, umsomehr, als ich noch einige die Theorie der Erscheinung betreffende Beobachtungen im Anschluss hieran mitteilen möchte. Die Ausführungsweise meiner elektrolytischen Versuche, welche, wie gesagt, wesentlich für das Laboratorium gedacht ist, habe ich in mehrfachen Einzelheiten selbständig bestimmt, da der Wortlaut der Patentschriften mir zur Zeit der Ausführung der Mehrzahl meiner Versuche noch nicht zugänglich war; daraus erklären sich gewisse Abweichungen gegen spezielle Angaben der Patentnehmer. Es ist aber vielleicht nicht uninteressant, dass die für das Gelingen der Boehringerschen Verfahren bestimmenden Bedingungen keine allzu eng umgrenzten sind.

Die Ausführung der Versuche war die folgende: Als Anodenraum diente eine 6,5 cm weite Thonzelle, in welche 180 bis 200 ccm

1) Die hier mitgeteilte Untersuchung hat Herr Dr. Chilesotti auf meine Veranlassung ausgeführt, da ich wünschte, die wichtige elektrolytische Herstellung aromatischer Amine alsbald den in meinem Laboratorium auszuführenden Uebungsaufgaben anzureihen. Nach der italienischen Niederschrift des Verfassers habe ich den vorliegenden Auszug angefertigt. Foerster.

2) Haber, Diese Zeitschr. **5**, 77.

3) Gattermann, Ber. d. D. Chem. Ges. **26**, 1844; **27**, 1927.

4) Löb, diese Zeitschr. **7**, 334 und 336.

5) Elbs, diese Zeitschr. **5**, 108, **7**, 133 und 141.

6) D. R.-P. 116942 und 117007 vom 24. Mai, bezw. 10. April 1899.

7) Elbs und Silbermann, diese Zeitschr. **7**, 589.

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 64 und 142.

2) Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 380.



neunprozentige Schwefelsäure gegeben wurden. Die Anode bestand meist aus einem cylindrisch aufgerollten Bleiblech; ihre Stromzuführung war durch den die Anode verschliessenden Kork geführt, welcher gleichzeitig auch ein Ableitungsrohr trug für die — bei Anwendung von Salzsäure im Kathodenraum stets chlorhaltigen — Gase. Diese Zelle stand in einem 10,5 cm weiten Becherglase und war von der aus Nickeldrahtnetz bestehenden, einen Cylindermantel bildenden Kathode umgeben. Zwischen dieser und der Thonzelle konnte ein aus einem Glasstabe gebogener, ringförmiger Rührer mit der Hand auf- und abbewegt werden.

Die Kathodenlauge muss für den vorliegenden Zweck freie Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure, enthalten. Da diese aber bekanntlich bei hoher Konzentration die an Platinkathoden zunächst aus aromatischen Nitrokörpern entstehenden Hydroxylaminabkömmlinge in chlorierte Aniline, bezw. Amidophenole umlagern und ich einen ähnlichen Einfluss auch bei meinen Versuchen fürchtete, so habe ich mich bemüht, mit einem möglichst geringen Säureüberschuss auszukommen. Man thut gut, um am Schluss des Versuches eine klare Lösung zu erhalten, die Säuremenge so zu bemessen, dass die Kathodenlauge nach der Elektrolyse durch freie Säure noch mindestens 0,7- bis 0,8-fach normal ist; aber auch die doppelte Menge dieser Säure konnte ohne Schaden angewandt werden.

In solchen verdünnten wässerigen Säurelösungen sind aromatische Nitrokörper nur sehr beschränkt löslich. Stellt man aber eine Emulsion her, deren Zustandekommen ich durch voraufgehendes Lösen der Nitroverbindung in etwas Alkohol begünstigte, oder bei den bei gewöhnlicher Temperatur festen Nitrokörpern durch Erwärmen des Elektrolyten über ihren Schmelzpunkt bewirkte, so erfolgte bei Gegenwart kleiner Mengen eines Zinn- oder Kupfersalzes die elektrolytische Reduktion doch äusserst leicht. Oft unterbleibt während des grösseren Teiles der Elektrolyse jede Spur einer Wasserstoffentwicklung auch ohne Umrühren, und es genügt meist, nur im letzten Abschnitt der Elektrolyse den Rührer in Thätigkeit zu setzen. Alsdann verläuft die Reduktion bis nahezu zum Ende ohne jede Wasserstoffentwicklung und liefert, wie die Patentschriften angeben, eine häufig den theoretischen Werten sehr nahekommende Strom- und Materialausbeute. Wichtig hierfür ist es, dass Säure- und Wassermenge so bemessen sind, dass während der Reduktion keine unlöslichen Stoffe (basische Metallsalze, schwer lösliche Chlorhydrate der Basen) sich auf der Kathode niederschlagen. Vermeidet man dies, so ergiebt die Elektrolyse, wenigstens bei Gegenwart von Zinnchlorür, die wasserhelle, metallfreie Lösung der salz- oder schwefelsauren Salze der erwarteten Amine; bei Gegenwart von Kupfer- oder Eisensalzen enthält die Lösung meist gefärbte, zum Teil als Oele suspendierte Nebenprodukte in kleiner Menge.

Die benutzte Stromdichte belief sich auf 10 bis 12 Amp/qdm; da die Kathode mit 190 qcm einseitiger Oberfläche eintauchte, bedeutet das eine Stromstärke von 19 bis 22 Amp. Diese liess sich während des Versuches leicht konstant halten, so dass die angewandte Strommenge aus der Versuchsdauer zu ermitteln war; meist wurde ein kleiner Stromüberschuss in den Elektrolyten gesandt zur Sicherstellung der völligen Reduktion der Nitroverbindung. Die Badspannung betrug niemals mehr als 5,0 bis 5,6 Volt.

Das Elektrolysiergefäss stand in einem grossen Gefässe mit kaltem Wasser. Etwa 10 Minuten nach Einschaltung des Stromes hatte im Elektrolyten, der hohen Stromdichte zufolge, die Temperatur 40 bis 45° erreicht und stieg nun langsam bis auf etwa 50°; bei den meisten Versuchen herrschte also eine zwischen 40 und 50° liegende Temperatur. Wollte man bei etwa 20° arbeiten, so gelang dies dadurch, dass als Anode ein spiralig aufgewundenes, starkes Bleirohr benutzt wurde, durch welches 9 bis 10° kaltes Leitungswasser strömte.

Die Menge der gewonnenen Basen kann, wenigstens wenn Zinnchlorür benutzt wird, durch Wägen des Abdampfrückstandes der Kathodenlauge ermittelt werden. Ich habe jedoch fast immer, um mich von der Reinheit der erhaltenen Basen zu überzeugen, die saure Lösung, nach Abdestillieren des Alkohols, alkalisch gemacht und die Basen mit Wasserdampf abgeblasen. Nach Abscheidung aus dem Destillat waren die Körper sofort völlig rein.

Die Ergebnisse einiger Versuche seien in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:



1. Reduktion von Nitrobenzol.

a) Bei Gegenwart von Zinnchlorür.

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Kathodenlösung	Mittlere Versuchs-temperatur	Angewandte Strommenge in Ampere-Stunden	Erhaltenes Produkt	Material-ausbeute	Strom-ausbeute
1	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 11 g HCl und 1 g $SnCl_2, 2 H_2O$	45°	26,5	12,76 g Anilin	84,4 %	83,5 %
2	wie bei Versuch Nr. 1	20°	28,5	11,4 „ „	75,4 %	66,9 %
3	40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 22 g HCl und 1 g $SnCl_2, 2 H_2O$	47°	53,5	23,1 „ „	76,4 %	76,4 %
4	wie bei Versuch Nr. 3	21°	55,9	25,8 „ „	85,4 %	80,9 %
	b) Bei Gegenwart von Kupfersalzen.					
5	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 17,6 g HCl und 1 g $CuCl_2, 2 H_2O$	55°	28,4	12,6 g Anilin	83,1 %	75,1 %
6	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 23,6 g H_2SO_4 und 1,5 g $CuSO_4, 5 H_2O$	45°	28,2	11,8 „ „	78,3 %	70,5 %

2. Reduktion substituierter Nitrobenzole

(stets bei Gegenwart von Zinnchlorür).

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Kathodenlösung	Mittlere Versuchs-temperatur	Angewandte Strommenge in Ampere-Stunden	Erhaltenes Produkt	Material-ausbeute	Strom-ausbeute
7	20 g *o*-Chlornitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 300 ccm fünfproz. Salzsäure mit 1 g $SnCl_2, 2 H_2O$	58°	22,5	13,0 g *o*-Chloranilin vom Siedepunkt 207—208°	80,3 %	70,5 %
8	12,6 g *m*-Nitranilin, 250 ccm 6,5-prozentige Salzsäure mit 1 g $SnCl_2, 2 H_2O$	38°	15,0	16,3 g salzsaures *m*-Phenylendiamin	98,7 %	95,9 %
9	19,4 g *p*-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol, 300 ccm fünfprozentiger Salzsäure mit 1 g $SnCl_2, 2 H_2O$	65°	24,0	14,2 g *p*-Toluidin vom Schmelzpunkt 44,5°	96,4 %	91,6 %
10	20 g *o*-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol, 300 ccm fünfprozentiger Salzsäure mit 1 g $SnCl_2, 2 HO_2$	45°	24,0	14,8 g *o*-Toluidin vom Siedepunkt 197—199°	96,7 %	94,6 %

Diese Versuche zeigen, wie ausserordentlich wertvoll die Verfahren der Firma C. F. Boehringer & Söhne zur elektrolytischen Erzeugung aromatischer Amine sind.

Im einzelnen ergab sich, dass bei Anwesenheit von Zinnchlorür unter sonst gleichen Umständen die Reduktion des Nitrobenzols etwas leichter erfolgt als wenn Kupfersalze, zumal Kupfersulfat, in der Lösung vorhanden sind. Man hat es jedoch stets in der Hand, durch Vermehrung des Säurezusatzes oder Erhöhung der Temperatur oder energisches Umrühren eine unter gewissen Umständen etwas träge, also unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Reduktion zu beschleunigen.

Auf die hohe theoretische Bedeutung der Boehringerschen Erfahrungen ist in den genannten Patentschriften, sowie in ihrer Besprechung in dieser Zeitschrift schon hingewiesen worden. In Bestätigung der in den Patentschriften geäusserten Ansichten möchte ich zunächst darauf hinweisen, dass bei allen obigen Versuchen sich das Nickeldrahtnetz mit schwammigem Zinn oder Kupfer bedeckt zeigte. Benutzt man eine so vorbereitete Kathode, so kann man mit ihr auch in einem ursprünglich von Metallsalz freien Elektrolyten ähnliche Resultate erhalten, wie sie bei den vorstehenden Versuchen erzielt wurden. Dies entspricht der Boehringerschen Angabe, dass man bei Gegenwart von Zinn sehr grosse Mengen Nitrobenzol in demselben Elektrolyten ohne Erneuerung des Zusatzes von Zinnsalz reduzieren kann. Geht man aber von einem blanken Kupferdrahtnetz als Kathode aus und unterlässt den Zusatz von Kupfersalz zum Elektrolyten, so ist die Ueber-

führung des Nitrobenzols in Anilin auch bei grossem Stromüberschuss eine ganz unvollkommene.

Dies rührt daher, dass zum Zustandekommen des Vorganges stets abwechselnd Metall kathodisch sich niederschlagen und dann wieder auflösen muss. Während fein verteiltes Kupfer dies genügend schnell thut, ist das glatte Kupferdrahtnetz hierzu nicht im stande.

Für den hier gedachten Reduktionsmechanismus ist wohl folgender Versuch beweisend: Reduziert man bei Gegenwart von Zinnsalz Nitrobenzol, so enthält die Lösung kein Zinn mehr, wenn alles Nitrobenzol in Anilin verwandelt ist. Setzt man jetzt, ohne den Strom zu unterbrechen, wieder eine kleine Menge Nitrobenzol dem Elektrolyten zu, so enthält dieser auch sofort wieder Zinnsalz, welches erst mit Vollendung der Reduktion verschwindet. Man darf also zur Deutung der Erscheinungen katalytische Einflüsse der Metalle nicht heranziehen.

Zur Aufklärung der Art ihrer Wirksamkeit bei der in Rede stehenden Reaktion ging ich, einer Anregung von Herrn Dr. Müller folgend, von der Ueberlegung aus, dass doch auch in den vorliegenden Fällen, wie stets bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper, zunächst eine Hydroxylaminverbindung, aus Nitrobenzol also Phenylhydroxylamin, entstehen müsste. Eine solche könnte, wie das Hydroxylamin selbst[1]), in Berührung mit oxydierbaren Metallen von diesen mit grosser Geschwindigkeit zu der zugehörigen Aminverbindung reduziert werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die folgenden Versuche angestellt.

Von meinen oben mitgeteilten Elektrolysen möchte ich den bei Gegenwart von Kupfersalzen ausgeführten ein erhöhtes theoretisches Interesse zuschreiben. Sie zeigen, dass, wenn man die Elbssche Beobachtung, nach der Nitrobenzol an Zinkkathoden zu Anilin reduziert wird, durch das hier besonders hohe Kathodenpotential deutet, damit das Wesen der Erscheinung nicht getroffen ist. Denn man sieht, ganz dieselbe Reduktion kann an einem Metalle erfolgen, das wie Kupfer die Kathode auf einem verhältnismässig tiefen Potential zu halten vermag.

Kupfer selbst vermag nun auf rein chemischem Wege Nitrobenzol nur mit höchst unbedeutender Geschwindigkeit zu Anilin zu reduzieren. Als — in möglichster Anlehnung an die bei der Elektrolyse herrschenden Bedingungen — 5 g Nitrobenzol in 6 ccm Alkohol langsam und unter lebhaftem Schütteln in 90 ccm fünfprozentiger, 45° warmer Salzsäure eintropfen gelassen wurden, in welcher sich 15 g elektrolytisch hergestellten Kupferschwamms befanden, war eine nennenswerte Reaktion nicht zu bemerken. Nach etwa einer halben Stunde wurde, ohne das Kupfer zu entfernen, zum Sieden erhitzt, der Alkohol abdestilliert, dann das Nitrobenzol und schliesslich, nach Alkalizusatz, etwa entstandenes Anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Es wurde fast alles Nitrobenzol wiedergewonnen und nur 5,3% der an Anilin theoretisch zu erwartenden Ausbeute erhalten.

Ganz anders verläuft der Prozess, wenn Kupferschwamm auf Phenylhydroxylamin einwirkt: eine Lösung von 4,4 g dieses Körpers in 6 ccm Alkohol wurde bei 45° in 60 ccm fünfprozentiger Salzsäure getropft, in welcher 5 g Kupferschwamm verteilt waren. Es tritt lebhafte Reduktion ein, Kupfer geht in Lösung, und gegen Ende der eine Viertelstunde beanspruchenden Operation nimmt die Lösung eine olivenbraune Färbung an, welche man auch bei der Elektrolyse des Nitrobenzols in Gegenwart von Kupfer stets bemerkt. Wurde unmittelbar nach beendetem Prozess filtriert, alkalisch gemacht und im Dampfstrom abgeblasen, so ging nur Anilin über, und es wurden 4,02 g seines Chlorhydrates, d. h. 77% der theoretischen Ausbeute, an Anilin gewonnen.

Dieser Versuch ist an sich in der von mir verfolgten Richtung noch nicht ganz schlüssig, denn das gefundene Anilin könnte ja zu einem mehr oder weniger grossen Teil anderen Einflüssen als denjenigen des Kupfers entstammen, was bei einer so ausserordentlich reaktionsfähigen Substanz, wie Phenylhydroxylamin ist, nicht unwahrscheinlich wäre. Zunächst könnte dieses durch den benutzten Alkohol reduziert worden sein. Dabei müsste allerdings nach einer von mir bestätigten Beobachtung Bambergers Azoxybenzol auftreten, wovon aber bei obigem Versuche auch nicht eine Spur zu finden war. Nichtsdestoweniger habe ich denselben ohne Alkoholzusatz wiederholt. Es wurden in 90 ccm fünfprozentiger, wässeriger Salzsäure von 45°,

1) Vergl. E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 1 (1901).



in welcher 9 g Kupferschwamm aufgeschlämmt waren, 5 g Phenylhydroxylamin im Laufe einer Viertelstunde unter lebhaftem Umschwenken eingetragen, wobei wieder Kupfer lebhaft in Lösung ging. Nun wurde schnell filtriert und das Filtrat (140 ccm) zur Beseitigung unveränderten Phenylhydroxylamins mit 37 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt und aufgekocht. Alsdann wurde mit Alkali übersättigt, im Dampfstrom abgeblasen und das Destillat, mit Salzsäure versetzt, zur Trockne gebracht. Es wurden 3,81 g eines Chlorhydrates erhalten, dessen Basis, in Freiheit gesetzt, vollständig bei 181⁰ überging. Es war also auch jetzt Anilin, und zwar in einer Ausbeute von 64 %, entstanden.

Diese Anilinbildung kann nur der Wirkung des Kupfers zugeschrieben werden. Denn als 15 g Phenylhydroxylamin genau der entsprechenden Behandlung wie bei dem eben beschriebenen Versuche unterworfen wurden, mit dem einzigen Unterschiede, dass der Zusatz des Kupfers ganz in Wegfall kam, wurde zwar auch ein basisches Oel erhalten, das aber jetzt erst bei 207⁰ zu sieden begann, und dessen Hauptteil zwischen 215⁰ und 224⁰ überging und im Destillat zu weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 70⁰ erstarrte. Dieses Oel enthält also kein Anilin, sondern besteht im wesentlichen aus *p*-Chloranilin und daneben aus etwas *o*-Chloranilin, welche der Einwirkung der Salzsäure auf Phenylhydroxylamin ihre Entstehung verdanken.

Nach diesen Versuchen darf man mit Sicherheit schliessen, dass Phenylhydroxylamin durch feinverteiltes Kupfer bei Gegenwart von Salzsäure[1]) sehr schnell zu Anilin reduziert wird.

Andere, weniger edle Metalle als Kupfer, dürften mindestens ebenso schnell wie dieses reduzierend auf Phenylhydroxylamin einwirken. Auch eine saure Ferrosalzlösung, welche auf Nitrobenzol kaum einwirkt, lässt aus Phenylhydroxylamin reichlich Anilin entstehen. Doch verläuft der Prozess hier anscheinend ziemlich verwickelt.

Nach den im vorangehenden gemachten Feststellungen bedurfte nur noch folgender Punkt der Klarlegung. Aus Habers schönen Untersuchungen wissen wir, dass bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols zunächst Nitrosobenzol entsteht, aber sofort weitere Umwandlung zu Phenylhydroxylamin, bezw. durch Umsetzung mit diesem zu Azoxybenzol erleidet. Es war immerhin nicht ausgeschlossen, dass auch dieser durch sein hohes Oxydationspotential ausgezeichnete Körper energisch mit oxydierbaren Metallen reagiert. Daher wurden 4,35 g Nitrosobenzol in 25 ccm Alkohol gelöst, im Verlauf einer Viertelstunde zu 75 ccm fünfprozentiger Salzsäure und 10 g Kupferpulver bei 45⁰ zugetropft. Nach vollendeter Operation roch die Lösung noch nach Nitrosobenzol, und gab bei der Dampfdestillation Azoxybenzol, Azobenzol und Anilin, letzteres in einer 37 % der Theorie entsprechenden Menge. Die Reduktion durch Kupfer und Salzsäure verläuft also nicht so schnell, dass sie nicht dem noch übrigen Ausgangskörper erlaubte, mit seinen Reduktionsprodukten in bekannter Weise zusammenzutreten, was auch deshalb schon wahrscheinlich ist, da an einer Kathode, an der Nitrobenzol reduziert wird, nach Haber Nitrosobenzol überhaupt nur in Spuren auf eine messbare Zeit bestehen kann. Da bei meinen Elektrolysen weder Azoxy- noch Azoverbindungen auftraten, kann also für die Deutung der Erscheinungen von der Einwirkung der Metalle auf das Nitrosobenzol abgesehen werden.

Nach diesen Versuchen darf der Verlauf der Vorgänge bei dem Boehringerschen Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen, zunächst bei Gegenwart von Kupfer- oder Ferrisalzen, folgendermaassen aufgefasst werden: Der Strom reduziert anfangs, wie er es auch bei Abwesenheit der genannten Salze thut, den Nitrokörper zum Arylhydroxylamin und schlägt zugleich schwammiges Kupfer nieder, oder erzeugt Ferrosalz. Diese reduzieren nun ihrerseits, und zwar, wie die beschriebenen Versuche zeigen, auch während der Elektrolyse auf rein chemischem Wege das Arylhydroxylamin mit grosser Geschwindigkeit zum Amin. Dabei gehen sie wieder in das

1) Auch ohne Säure, z. B. beim Zusammenreiben mit wenig Wasser, traten Kupfer und Phenylhydroxylamin in lebhafte Reaktion, können also überhaupt wohl nicht nebeneinander bestehen. Unter starker Temperaturerhöhung verflüssigt sich die Masse; es bildet sich ein Oel, welches aber nur zum Teil aus Anilin besteht. Die nähere Verfolgung dieses interessanten Vorganges habe ich unterlassen, da sie von meinem Ziele abführte.



Kupfer-Ion, oder das Ferri-Ion über und bieten sich dem Strome aufs neue dar. Ob dieser nun auch nebenher bei dem durch das Kupfer-, bezw. das Ferrosalz gegebenen Kathodenpotential primär die Reduktion des Arylhydroxylamins zum Amin bewirken kann, bleibt noch eine offene, jedenfalls ohne weiteres nicht zu verneinende Frage.

Die Vorstellung, dass bei der elektrolytischen Erzeugung aromatischer Amine eine elektrolytische Vorarbeit des Stromes und eine chemische Nacharbeit des durch einen Teil der ersteren erzeugten Metalles, bezw. niedrig wertigen Ions stattfindet, lässt sich für die Gegenwart von Kupfer- oder Ferrisalz durch Versuche begründen. Das Gleiche ist nicht thunlich für positivere Metallkathoden, z. B. für Zinn, Blei oder Zink, oder für ein so starkes Reduktionsmittel, wie es die Chromo-Ionen sind. Denn diese Körper reduzieren, zum Unterschiede von Kupfer oder Ferro-Ion, mit beträchtlicher Geschwindigkeit auch unmittelbar aromatische Nitroverbindungen. Darum darf man noch nicht annehmen, dass bei Gegenwart der Salze unedlerer Metalle die gesamte elektrolytische Arbeit des Stromes etwa im Niederschlagen der genannten Metalle besteht und diese dann rein chemisch die ganze Reduktion besorgen. Vielmehr ist auch hier durchaus dem Strom Gelegenheit gegeben, primär Arylhydroxylamin zu bilden. Die niedergeschlagenen Metalle können nun sowohl diese Verbindung, wie die Nitroverbindung, auf chemischem Wege reduzieren; dabei dürften sie die erstere bevorzugen, da sie deren Reduktion offenbar mit der grösseren Geschwindigkeit auszuführen vermögen. Die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in Gegenwart von Kupfersalz einerseits oder Zinnsalz anderseits sind also höchstens graduell verschieden.

Die Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne und von Elbs und Silbermann sind so wesensverwandt, dass ich glaube, sie beide in theoretischer Hinsicht in das bisher erfahrungsgemäss festgestellte Schema der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen durch obige Versuche eingeschlossen zu haben.

Dresden, 18. Juni 1901.

(Eingegangen: 19. Juni.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Für das Erwachen elektrochemischer Interessen in England hat vor kurzem die Gründung der Zeitschrift **„The Electro-Chemist and Metallurgist"** Zeugnis gegeben. Eine zweite, noch erfreulichere Frucht dieser Bestrebungen finden wir in der Mai-Nummer dieser Zeitschrift von R. S. Hutton beschrieben, nämlich die Gründung und Einrichtung des **ersten elektrochemischen Laboratoriums** Englands an der Victoria-Universität in Owens College, Manchester. Das neue Institut ist den physikalischen Instituten angegliedert, die unter Leitung von Professor Schuster stehen. Als „demonstrator" und „assistant lecturer" für Elektrochemie wirkt dort Hutton, M. Sc. Der Beschreibung nach ist das neue Institut recht zweckmässig eingerichtet und mit grossen Mitteln an Dynamomaschinen und Akkumulatoren für Ströme bis zu 1000 Ampère ausgestattet. Mit Recht ist Gewicht darauf gelegt, dass die rein chemische Ausrüstung nichts zu wünschen übrig lässt. Einige Bilder bringen die Räume des Laboratoriums zur Anschauung. Wünschen wir der neuen Pflanzstätte unserer Wissenschaft bestes Gedeihen! R. A.

Die Wirkungen der Gleichstromschwankungen der elektrischen Schwingungen und der Elektroinduktionsströme auf eine in einem konstanten Felde stehende Magnetnadel, bezw. einen Induktor aus weichem Eisen. M. Hornemann. Ann. d. Physik **4**, 481—512. Separatabdruck vom Verf. Ein Hinweis auf die Arbeit muss genügen. H. D.

Das elektrochemische Aequivalent des Kupfers und Silbers. Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. f. phys. Chemie **82**, 321—347 (1900). Die Versuche des Verf. ergaben für Kupfer im wesentlichen dieselben Resultate, die Foerster und Seidel (Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 106 bis 145; vergl. diese Zeitschr. **5**, 508) gefunden hatten, und die sich kurz folgendermaassen zusammenfassen lassen. 1. Kupfer löst sich langsam in angesäuertem Kupfersulfat, auch unter Wasserstoffatmosphäre. Ungefähr scheint der Verlust an elektrolytisch reinem Kupfer der Oberfläche proportional zu sein. 2. Da die Wirkung einer 0,2 n.-sauren Lösung wenig verschieden von der einer 0,02 n.-sauren Lösung ist, können

weder die $H^{\cdot}$- noch die SO''_4-Ionen an den Nebenreaktionen schuld sein. 3. Ungefähr ist die Wirkung der Konzentration des $CuSO_4$ proportional, ohne $CuSO_4$ ist auch bei Gegenwart bedeutender Menge Schwefelsäure die Wirkung gering, wenn Sauerstoff abgesperrt ist. Es müssen also die Kupfer-Ionen das Wirksame sein, und zwar wird das Kupfer nach der Reaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu = 2\,Cu^{\cdot}$$

gelöst, d. h. es bildet sich Cuprosulfat. 4. Sauerstoffanwesenheit erhöht die Geschwindigkeit der Auflösung bedeutend, wahrscheinlich infolge der Reoxydation des Cuprosulfates zu Cuprisulfat. 5. In neutraler Kupfersulfatlösung bedecken sich die Kupferplatten mit Kupferoxydul, eine Erscheinung, die ganz unabhängig von der vorigen ist und durch Hydrolyse des Cuprosulfats erklärt wird, also in saurer Lösung nicht eintreten kann. 6. Temperatur erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit; auch liegt das Gleichgewicht zwischen Cuprosulfat, Kupfer und Cuprisulfat bei höherer Temperatur mehr zu Gunsten des Cuprosalzes. 7. Rohrzucker und andere neutrale Salze haben keinen Einfluss, hingegen 8. vermindert Zusatz von viel Na_2SO_4 die Auflösung des Kupfers, da durch dasselbe nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der Cupri-Ionen herabgedrückt wird.

Dass das Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cupri-Ionen bei höherer Temperatur im Sinne der Cuprobildung verschoben wird, d. h., dass durch Kupfersulfat mehr Kupfer gelöst wird, zeigten Verff. dadurch, dass sie Kupfersulfat in einem ungleichmässig erwärmten Gefäss rotieren liessen. Im wärmeren Teil kam die Lösung mit Kupfer zusammen, und löste einen Teil desselben, im kälteren Teil schied sich Kupfer wieder aus.

Man wird also bei voltametrischer Verwendung des Kupfersulfates die Lösung möglichst kalt halten, ferner sauer, um Hydrolyse zu vermeiden. Die Lösung wird möglichst verdünnt zu wählen sein, doch nicht so, dass sich Wasserstoff mit ausscheidet, und die Luft wird fern zu halten sein. Doch auch unter diesen Umständen wird die Elektrolyse noch zu wenig Kupfer ergeben. Hinzufügen von Cupro-Ionen, was Foerster und Seidel vorschlugen, halten Verff. nicht für angängig, da das positivere Cupro-Ion bei grösseren Stromdichten mit abgeschieden werden würde, der Niederschlag also zu gross ausfallen würde, wie ja auch aus einer Zink- und Kupfersulfatlösung Messing abgeschieden wird, wenn das Konzentrationsverhältnis $Zn^{\cdot\cdot} : Cu^{\cdot\cdot}$ nur gross genug ist.

Gray hat die Abhängigkeit des Fehlers von der Stromdichte untersucht und ist zu Resultaten gekommen, die von Verff. im wesentlichen bestätigt werden. Bei Stromdichten über 0,02 Amp/qcm ist wegen Mitausscheidung des Wasserstoffes der Niederschlag viel zu gering, bei etwa 0,1 Amp/qcm am grössten, um bei geringeren Stromdichten wieder zu fallen, wo die oben erwähnte Wiederauflösung des Kupfers mehr in den Vordergrund tritt.

Bei dem Vergleich des Kupfervoltameters mit dem Silbervoltameter stellten sich auch in letzterem Unregelmässigkeiten heraus, doch gelang es den Verff., durch eine neue Anordnung Genauigkeit auf 0,002 % zu erreichen. Sie benutzten einen Platintiegel mit Ausguss als Kathode, einen Silberstab, mit Filtrierpapier umwickelt als Anode, zwischen beiden eine Diaphragmenzelle aus Pukallscher Masse, in der die Flüssigkeit durch einen Heber niedriger gehalten wird, als im Kathodenraum, um das Eindringen der Anodenflüssigkeit in letzteren zu verhindern. Als Analysierflüssigkeit dient zehnprozentige Silbernitratlösung. Vergleich anderer Typen mit diesem Normalvoltameter (letzteres bei 20° benutzt) zeigte, dass fast alle in der Litteratur beschriebenen Typen zu hohe Werte ergeben, da sich an der Anode ein Reduktionsmittel bildet, das, zur Kathode gelangt, Silber unabhängig vom Strom abscheidet. Berücksichtigt man die bei dem Vergleich verschiedener Typen mit dem Normalvoltameter ermittelten Fehlerquellen, so berechnet sich das Aequivalentgewicht des Silbers aus den Messungen von

Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick	0,0011170,
Fr. und W. Kohlrausch	0,0011174,
Kahle	0,0011173,
Patterson und Guthe	0,0011174,
Verff.	0,0011172.

Der Vergleich mit diesem Normalvoltameter ergab dann für Kupfer das Aequivalentgewicht 0,0003292, woraus sich die Ionenladung $F =$ 96610 Coulombs berechnet. Ueber Einzelheiten, besonders über die Elektrolyse des Kupfer- und Silbersalzes siehe Jahrb. f. Elektrochemie 7, 25 bis 29. H. D.

AKKUMULATOREN.

Die Verwendung **nichtleitender Stoffe beim Bau von Akkumulatorenplatten** teils als Bestandteil des Gerüstes, teils als Hülle, ist in Zunahme begriffen. Meist sollen mehrere Zwecke hierdurch gleichzeitig erreicht werden: Leichtigkeit, weil leichte Stoffe, wie Celluloïd oder Hartkautschuk, das schwere Blei als Träger der aktiven Masse ersetzen und nur so viel Blei vorhanden ist, als die Stromleitung verlangt; Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen, da die aktive Masse durch nichtleitende Hüllen festgehalten wird; Möglichkeit sehr rascher Entladung und Ladung, weil den nichtleitenden

Teilen der Platte die Aufgabe zufällt, durch ihre Elastizität bleibende Verkrümmungen zu verhindern oder dem Elektrolyten ein rasches Durchströmen der Platte zum Ausgleich von Konzentrationsänderungen zu gestatten. Nichtleitende Stoffe sind charakteristische Konstruktionsbestandteile bei Platten nach dem Engl. Pat. Nr. 3753 (1900) von Ed. N. Commelin, dem Engl. Pat. Nr. 3361 (1900) von J. G. Hathaway, Nr. 5232 (1900) von P. Kennedy, Nr. 2077 (1900) von V. Cheval und J. Lindeman, Nr. 11006 (1900) und Nr. 15710 (1900) von H. H. Lake, Nr. 9456 (1899) von J. Th. Niblett und M. Sutherland, Nr. 16569 (1899) von R. A. Katz, Nr. 21562 (1899) von H. Leitner und Nr. 8522 (1899) von R. Welford. Dieses

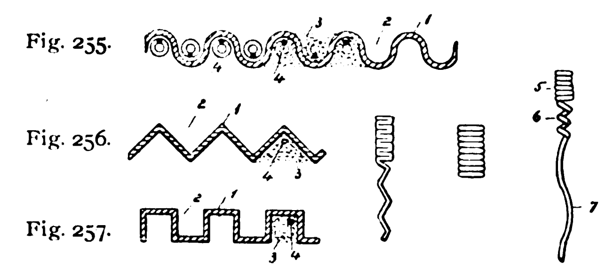


Fig. 255. Fig. 256. Fig. 257. Fig. 254. Fig. 253. Fig. 252.

letztgenannte Patent verwendet spiralförmig gewundene, mit aktiver Masse bedeckte Bleidrähte (Fig. 252, 253, 254); solche „Kerzen" oder Stäbe werden in die Vertiefungen einer gewellten Hartgummiplatte eingesetzt, wobei je nach der Gestalt der Kerzen die Rillen der Hartgummiplatte halbkreisförmig, dreieckig oder viereckig sein können (Fig. 255, 256, 257). Die Bleidrähte dienen als Stromleiter, und ihre oberen Enden werden zusammengedreht.

Nach den Angaben des Engl. Pat. Nr. 12478 (1899) von O. Behrend dient gepresste Lufah, zwischen die Platten geschichtet, diesen zum Schutz und saugt gleichzeitig die Hauptmenge der Säure auf, wodurch der nämliche Zweck erreicht wird, wie durch Gelatinierung des Elektrolyten. E.

Einstweilen ist noch keine Aussicht auf **Ersatz des Bleiakkumulators** durch ein anderes umkehrbares Element. Vielen derartigen Vorschlägen kann man die technische Erfolglosigkeit ohne besondere Versuche vorhersagen. Beispielsweise, wenn als die eine Elektrode Zink (Engl. Pat. Nr. 7479 [1899] des The Preiss Electric Storage Syndicate limit.) oder Aluminium (Engl. Pat. Nr. 14501 [1899] von R. Hills und J. Matthews) Verwendung findet. Ebensowenig dürfte amalgamiertes Kupferdrahtnetz in einer Zinksalzlösung brauchbar sein, wie das Engl. Pat. Nr. 18005 (1899) von R. N. Lucas und E. Sanford New beschreibt. Silbersuperoxyd und Kupfer in Kalilauge benutzt E. W. Jungner nach dem Engl. Pat. Nr. 7892 (1899). Der nämliche Erfinder beschreibt in dem D. R.-P. Nr. 114905 (1899) die Herstellung negativer Akkumulatorplatten, die aus Kupferdrahtnetz oder gelochtem Kupferblech bestehen, worauf eine festhaftende, poröse Schicht von metallischem Kadmium ruht; dieser Kadmiumschwamm wird in der Art erzeugt, dass man auf die Kupferunterlage mit Chlorammoniumlösung angerührtes Kadmiumoxyd aufbringt, die Paste trocknet, in Chlorammoniumlösung härtet und in Kalilauge elektrolytisch reduziert. Siehe auch D. R.-P. Nr. 110210. E.

Der Edison-Akkumulator. R. Gahl. Zeitschr. f. Elektrotechnik 1901, Heft 17. Der sogen. Kupfer-Kadmiumakkumulator Edisons, bei welchem die beiden Metalle in bestleitender Kalilauge stehen, ist vom Verf. einer Untersuchung unterzogen worden, welche die folgenden ungünstigen Eigenschaften klargelegt hat: Die Kombination besitzt nur höchstens 0,38 Volt Entladespannung, erfordert dagegen mindestens 0,5 Volt Ladespannung, beides bei 0,6 Amp. Bei höherer Beanspruchung ändern sich beide Spannungen nach der ungünstigen Seite. Der Nutzeffekt ist demnach sehr viel schlechter als beim Bleisammler. Die niedrige Spannung des *Cu* | *Cd*-Elements ist nicht durch inneren Widerstand, sondern durch die geringe freie Energie des chemischen Vorganges bedingt, somit hoffnungslos gegenüber Konstruktionsverbesserungen. Der scheinbare Vorteil der Leichtigkeit wird durch die für die Konkurrenz mit dem Bleisammler nötige Verfünffachung der Zellenzahl illusorisch, der Edinsonsammler ist teurer, sein Elektrolyt weniger dauerhaft, kurz, man darf über diese Erfindung zur Tagesordnung übergehen.

Von Interesse ist aus diesem Anlass vielleicht auch die Feststellung, dass ein Kadmiumakkumulator schon aus Mangel an Kadmiummetall praktisch ausgeschlossen erscheint. Die, fast völlig aus Oberschlesien stammende, Gesamtproduktion an Kadmium betrug nämlich laut freundlicher Mitteilung der „Metallurgischen Gesellschaft, A.-G." in Frankfurt a. M.:

1881	3000 kg,
1885	3190 „
1890	4158 „
1895	6847 „
1900	13533 „

und es ist nicht zu erwarten, dass grössere Nachfrage das Angebot dieses Metalls wesentlich steigern kann. R. A.

Bleischwammplatten erzeugt P. Neumann (Engl. Pat. Nr. 15207 [1899]) in einem centrifugenartigen Apparat; in der Seitenwand eines

rasch rotierenden Gefässes ruhen die metallischen Unterlagen, auf welche aus einer Bleisalzlösung der Bleischwamm elektrolytisch niedergeschlagen wird; ein in der Mitte wagrecht aufgehängter Ring dient als Anode. E.

METALLOIDE.

Die künstliche Darstellung von Graphit. C. P. Townsend. Electric. World and Engineer **37**, 546—550 (1901). Verf. bespricht eingehend die hierher gehörigen Arbeiten von de Ville, Despretz, Berthelot, Moissan, Borchers und Acheson und zieht aus allen vorliegenden Beobachtungen den Schluss, dass für die Entstehung des Graphites das Vorhandensein ionisierten Kohlenstoffes und Ausscheidung aus diesem Zustande wesentlich sei. Dies scheint in folgenden Fällen möglich zu sein: 1. Durch Lösung in Metallen oder Carbiden. Nach den Beobachtungen von Borchers, Moissan u. a. lösen einige Metalle, wie z. B. besonders Eisen, in der Wärme Kohlenstoff in grösseren Mengen, den sie beim Erkalten grösstenteils als Graphit wieder ausscheiden. 2. Durch die ionisierende Wirkung elektrischer Entladungen, besonders des Lichtbogens auf Kohle. Die Versuche Achesons, der bei Benutzung der umzuwandelnden Kohle als Widerstand keinen Graphit erhielt, wenn die Kohle rein war, und sie um so leichter in Graphit umwandeln konnte, je unreiner sie war, während andere Beobachter im Lichtbogen auch aus der reinsten Kohle Graphit erhielt, lassen sich nach Ansicht des Verf. nur dadurch erklären, dass die Kohle im Lichtbogen ionisiert wurde, während die Ionisation der Kohle als Widerstand nicht eintrete. Die einfachste Erklärung, dass nämlich im Lichtbogen grössere Temperatur herrsche, trifft nach Meinung des Verf. deshalb nicht das richtige, weil Acheson in seinem Widerstandofen Silicium verdampft habe, die Temperatur im Lichtbogen aber, unbeschadet der Graphitbildung, tiefer liegen könne als dem Verdampfungspunkt des Siliciums entspricht. 3. Durch Wirkung der elektrischen Entladungen auf gasförmige Kohlenstoffverbindungen. Berthelot fand nämlich, dass Kohlenwasserstoff, wie auch Cyan, unter dem Einfluss elektrischer Funken ein Gemisch von amorphem Kohlenstoff und Graphit abscheiden; hier wirken Hitze und Elektrizität gemeinsam. Hitze allein bewirkt nur Ausscheidung von Kohle. 4. Durch Zersetzung gewisser Kohlenstoffverbindungen, wie Carbide, durch Wärme. Hierauf beruht die Darstellungsmethode von Acheson, der verunreinigte oder absichtlich mit Zusätzen versehene Kohle erwärmt, wodurch zunächst Carbid entsteht, bei weiterem Erwärmen aber wieder unter Graphitausscheidung zerfällt. So behält z. B. der Graphit, der durch Austreibung des Siliciums mittels Hitze entstanden ist, die Form der Karborundumkrystalle bei, aus denen er entstanden ist. Zum Schluss behandelt Verf. die Frage, ob es möglich wäre, den Kohlenstoff aus seinem ionisierten Zustand in einer unpolymerisierten, nicht-graphitischen Form abzuscheiden. Es werden die Versuche Coehns und Berthelots besprochen. Verf. glaubt, dass die verschiedenen Kohlen-, Graphit- und Diamantarten, die eine sehr verschiedene Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel zeigen, aus Polymeren des Kohlenstoffes mit verschiedener Atomzahl bestehen. „Wie dem auch sein mag, es ist sehr wahrscheinlich, dass nicht polymerisierter Kohlenstoff, ob als Gas oder nicht, neue charakteristische Merkmale zeigen wird, indem er bei gewöhnlicher Temperatur Reaktionen eingeht, bei denselben direkt elektrische Energie liefert, und uns so vielleicht einen Einblick in den chemischen Prozess der Lebewesen gestattet, der auf andere Weise nicht zu erhalten ist." H. D.

Reduktion von arsenhaltigen Erzen im elektrischen Ofen. C. Hering. Electr. World and Engineer **37**, 670—672 (1901). Arsenhaltige Erze werden trotz ihres oft sehr grossen Gehaltes an wertvollen Metallen, wie Gold, Silber, Nickel, Kupfer, Kobalt, sehr wenig verarbeitet, auch in Gegenden, wo die Transportverhältnisse sehr günstig liegen, und zwar wegen der grossen metallurgischen Schwierigkeiten für die Entfernung des Arsens. In einigen Werken, z. B. in Butte (bei Anaconda in Montana, Vereinigte Staaten) werden arsenhaltige Kupfererze geschmolzen und die entstehende arsenige Säure in die Luft geschickt, zum grossen Schaden der Anwohner. Goldhaltige „Misspickel"-Erze (Arsenkiese) finden sich in den White Mountains in Canada bis Nord-Carolina, sowie in Dakota, Washington und Californien, ferner in Ontario und im Rossland-Distrikt (Britisch Columbia). Trotzdem wird in Amerika fast kein Arsenmetall gewonnen, sondern 10000000 Pfund jährlich, besonders aus Deutschland und England, importiert.

G. M. Westman hat einen Ofen zur Reduktion des Arsens in solchen Erzen konstruiert, der vom Verf. probiert worden ist, und von ihm in vorliegender Arbeit näher beschrieben wird. Der Prozess ist anwendbar auf Arsenopyrite, die das Arsen in Form von Eisenschwefelarsen enthalten ($FeSAs$). Das Erz enthält 46 % Arsen. Es wird in einer Stickstoffatmosphäre erwärmt, wodurch sich das leicht schmelzbare Ferrosulfid FeS bildet und das Arsen vertrieben wird. Letzteres wird kondensiert, und der Rückstand, der in Bezug auf die Edelmetalle um das Doppelte konzentriert geworden ist, auf diese verarbeitet,



was weiter keine Schwierigkeiten bietet, da er arsenfrei ist.

Der Ofen ist im Längsschnitt in Fig. 258 abgebildet. Das Erz, das von der grössten Menge der Gangart befreit ist, wird durch den luftabschliessenden Fülltrichter *T* in den Ofen gebracht. Es stellt am Boden des Ofens die Verbindung zwischen den Elektroden *K* her und leitet auch kalt gut genug, um einen zum Schmelzen genügenden Strom hindurchzulassen. Das Arsen verflüchtigt sich und wird durch einen Stickstoffstrom (durch Pfeile angedeutet) zu den Kondensatoren *C* geführt, wo es sich kondensiert. Der Stickstoff ist aus Luft durch Verbrennen mit Arsendampf gewonnen, und cirkuliert, getrieben durch eine umkehrbare Pumpe *P*, durch den Ofen. Werden die Kondensatoren an der einen Seite zu warm, so wird die Pumpe umgelegt, und der Stickstoff cirkuliert in umgekehrter Richtung, führt also den im Ofen entstehenden Arsendampf in die Kondensatoren auf der anderen Seite und geht von da durch die Pumpe wieder zum Ofen. Die Kondensatoren können unten zur Entnahme des metallischen Arsens geöffnet werden; der Ofen enthält eine Abstichvorrichtung für das edelmetallhaltige Ferrosulfid. Die Elektroden sind Eisenelektroden.

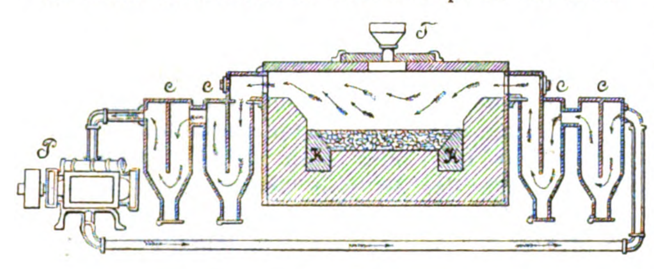


Fig. 258.

Die Versuche sind mit einem kleinen Ofen gemacht worden, und es wurden 1140 Kilowattstunden für die Verarbeitung einer Tonne Erz gebraucht. Der Strom betrug 4000 bis 8400 Amp. Wechselstrom mit einer Frequenz von 120, und 12 bis 22 Volt. Verf. glaubt, dass in grösseren Oefen sicher nicht mehr als 1000 Kilowattstunden pro Tonne Erz verbraucht werden. Nach den Kraftpreisen am Niagara berechnen sich bei 90prozentiger Ausbringung des Arsens die Kraftkosten pro Kilo Arsen zu etwa 2 Pfennigen, während Arsen etwa 50 Pfennige pro Kilo kostet. Wenige Oefen werden genügen, den Bedarf der Welt zu decken. Enthält das Erz Leukopyrit (Fe_3As_4) mit 63 % Arsen, oder Löllingit ($FeAs_2$) mit 72,8 % *As*, so wird entsprechend Eisensulfid hinzugesetzt.

Zum Schluss bespricht Verf. die Verluste, die durch Wärmeleitung, Hysteresis der Eisenteile, Foucaultströme u. s. w. bei solchen Oefen entstehen, bei denen man zwecks Vermeidung der Elektrolyse an Wechselstrom gebunden ist. Kleine Stromstärken mit hohen Spannungen sind vor allem ratsam, d. h. möglichst grosser Widerstand der zu erhitzenden Substanz, also langer schmaler Ofen. Alle Drähte, Zuleitungen u. s. w. sind möglichst kurz zu wählen, um die Induktion zu verringern, die Frequenz des Wechselstromes möglichst gering, Metall-, besonders Eisenteile am Ofen möglichst zu vermeiden. Andere Vorschriften, die Verf. noch giebt, beziehen sich ebensowohl auf Gleichstromöfen, sind übrigens bekannt oder selbstverständlich, so dass eine Wiedergabe unnötig ist.

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Acker beschreibt (D. R.-P. Nr. 117358 vom 22. 8. 99) eine Vorrichtung zur **Gewinnung von Aetzalkali durch Elektrolyse**, die im wesentlichen auf eine Verbesserung seines (diese Zeitschrift 5, 350) früheren Apparates hinausläuft. Er behauptet mit Recht, dass bei dem bekannten Verfahren Vautiers für eine rationelle Erneuerung der Alkalimetall-Legierung, die als Kathode dient, während der Elektrolyse nicht gesorgt sei, und glaubt, dass es zur Zersetzung der Legierung nicht genüge, Dampf auf ihre Oberfläche zu blasen, denn die dort sich bildende Aetzalkalischicht verhindere sehr bald die weitere Einwirkung des Wasserdampfes. — Acker benutzt in ein und demselben Apparate die saugende Wirkung eines Dampfstrahles zur Bewegung des geschmolzenen Kathodenmateriales und gleichzeitig zu dessen Zerlegung, wonach die alkaliarme Legierung wieder in die Zersetzungszelle zurückwandert.

Die schematische Darstellung Fig. 259 bis 261 zeigt die Wirkungsweise des Apparates. Der als Kathode dienende Boden des seitlich mit basischem Material ausgefütterten Ofens besteht aus Gusseisen. Die unter der geschmolzenen Salzschicht *S* befindliche Alkalimetall-Legierung *L* kommuniziert durch eine Oeffnung *O* mit einem Rohr, das in einem Kessel *K* endet. Bei der aspiratorenartigen Erweiterung *A* wird während der Elektrolyse Dampf aus *D* eingeblasen, der das flüssige Metall mit sich reisst, in den Kessel hineindrückt und das Niveau der Legierung dort über dasjenige der Kathodenschicht im Ofen emportreibt. Die Zerlegung der Legierung findet auf dem Wege durch das Rohr statt. Das gebildete Aetzalkali sammelt sich in *K* oben an und fliesst durch ein vertikales Rohr nach *T* ab; der Wasserstoff entweicht durch *W*. Die an Alkalimetall verarmte Legierung in *K* fliesst durch zwei seitlich von dem Zerlegungsrohre angebrachte Kanäle (siehe den Schnitt nach *b*), die durch Bohrungen *B* mit dem Ofeninnern in

Verbindung stehen, zu *L* zurück (damit ist der wichtigen Vorschrift von Borchers, die Kathode müsse stets in Bewegung erhalten werden, in geschickter Weise Rechnung getragen). Bodenplatte, Rohr-, Kessel- und Kanalwandung sind aus einem Stück gegossen, was die Uebertragung der Reaktionswärme (aus der Zerlegung des Wasserdampfes) auf den Inhalt der Zersetzungszelle erleichtern soll. Es soll ferner gelingen, die Operation so zu leiten, dass nur wasserfreies Alkali entsteht.

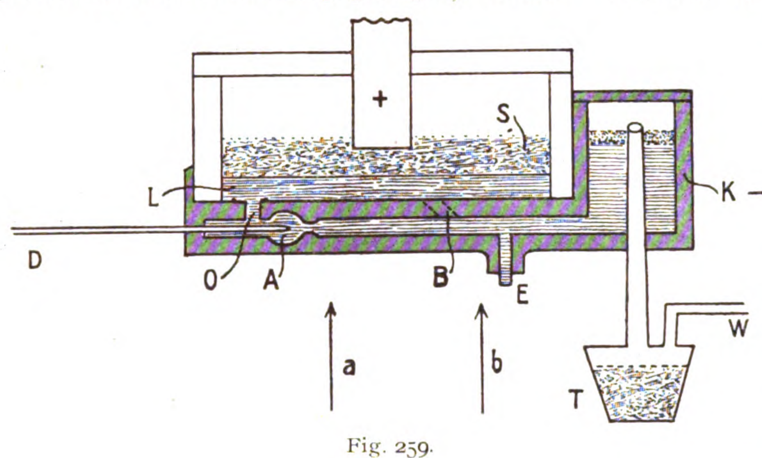


Fig. 259.

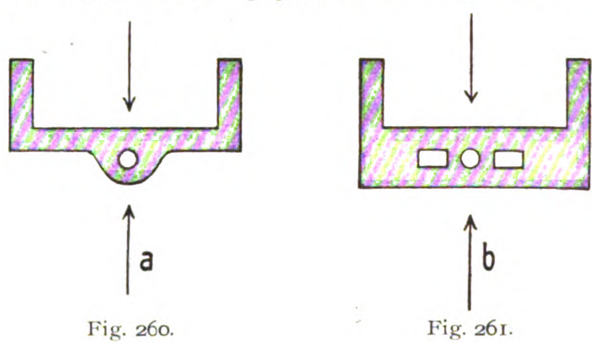


Fig. 260. Fig. 261.

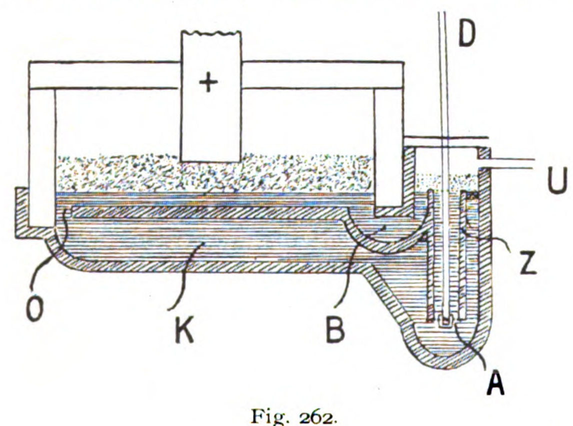


Fig. 262.

Der Vorschlag hat viel Bestechendes. Der Einwand Ackers gegen die Brauchbarkeit der von Vautier ausgeführten Zerlegung der geschmolzenen Legierung ist zwar hinfällig, denn es gelingt mit einem starken Dampfstrahl leicht, Metall und bereits gebildetes Alkali so durcheinander zu wirbeln, dass ersteres der Zersetzung ganz zugänglich gemacht wird. Aber es ist sicherlich sehr bequem, die Erzeugung und Zersetzung der Legierung in ein und demselben kompendiösen Apparate und kontinuierlich ausführen zu können. Schwierig wird es dagegen sein, mit dem Apparate wasserfreies Alkali zu gewinnen. Zur Erhaltung des Ueberdruckes in *K* gehört eine sehr kräftige Saugwirkung des Dampfes bei *A*, also ein Dampfquantum, welches vermutlich viel grösser sein wird, als zur Zerlegung der Legierung erforderlich ist, so dass das Aetzalkali in *T* stets Wasser aufnehmen wird. Auch die mechanische Scheidung des Metalles vom Reaktionsprodukte in *K* wird unvollkommen sein; man muss bedenken, dass der überschüssige Dampf und Wasserstoff die Flüssigkeiten stark durcheinander schütteln, wobei stets etwas Blei oder Zinn nach *T* gelangen muss. Doch das ist von keiner grossen Bedeutung. — Acker giebt nichts darüber an, ob der ganze Apparat noch in einer Feuerung steht, um nach Unterbrechung des Stromes und nach dem Einfrieren der Legierung den Betrieb leicht wieder aufnehmen zu können. Sie wird zu dem Zwecke nicht zu entbehren sein, denn das Entleeren durch *E*, wie Acker vorschlägt, und Einfüllen von geschmolzenem Blei beim Wiederbeginn des Betriebes ist wohl zu umständlich. Die Ofenwände mit „basischem Material" auszufüttern, ist nicht angängig, doch ist diese Schwierigkeit, wie Borchers mehrfach gezeigt hat, leicht zu umgehen. Im übrigen ist zu bemerken, dass auch die beste Apparatur nicht über die grossen Schwierigkeiten bei der Kontrolle der Zusammensetzung des geschmolzenen Salzgemisches hinweghilft, und dass ausserdem der geringere Energie-Aufwand bei der Zersetzung wässeriger Lösungen meist zu Gunsten dieser Methode sprechen wird.

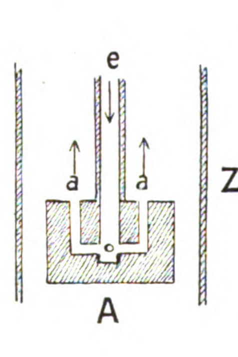


Fig. 263.

Eine zweite Ausführungsform wird im D. R.-P. Nr. 118049 (vom 22. 8. 99) beschrieben (Fig. 262).

Durch O gelangt das alkalimetallhaltige Blei in den Kanal K, aus welchem es durch die saugende Wirkung des bei A eingeblasenen Dampfes im Rohre Z emporgehoben und gleichzeitig zersetzt wird. Am oberen Ende von Z fliesst das verarmte Blei über und durch B in die Zersetzungszelle zurück. In der Fig. 263 ist die Vorrichtung A vergrössert gezeichnet; der bei e einströmende Dampf reisst bei seinem Austritte aus a das zwischen A und Z befindliche Blei mit sich nach oben. Durch U wird der Wasserstoff und das Alkali entfernt. — Schliesslich hat Acker (D. R.-P. Nr. 118391 vom 22. 8. 99) noch eine weitere Verbesserung angebracht. In einem seitlich von der Zersetzungszelle befindlichen und mit ihr durch ein Rohr kommunizierenden Gefässe wird der Wasserstoff mit einem Gebläsebrenner verbrannt und die Stichflamme auf die Oberfläche frischer Beschickung gerichtet, welche hierbei vorgewärmt und geschmolzen wird und so dem Elektrolyten zufliesst. — An den Niagarafällen befindet sich eine Fabrik im Bau, in welcher das Ackersche Verfahren in grossem Maassstabe zur Ausführung kommen soll. —y.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

J. Pinnow hat bei Gelegenheit einer Arbeit über die **Reduktion aromatischer Nitrokörper zu chlorfreien Basen** (Journ. prakt. Chem. **63**, 352—363, 1901) auch die elektrochemische Reduktion des *m*-Nitrodimethyl-*p*-Toluidins

$N(CH_3)_2$; H, NO_2; H, H; CH_3 zu Dimethyltoluylendiamin $N(CH_3)_2$; H, NH_2; H, H; CH_3

versucht. Die Reaktion wurde sowohl in kurzgeschlossener Kette nach dem Vorgange von W. Löb [1]), wie unter äusserer Stromzufuhr durchgeführt, beidemal mit unbefriedigendem Ergebnis; als Elektroden dienten Kohle und Zinn. Ein beträchtlicher Teil des Nitrokörpers blieb unangegriffen, die Ausbeute an Dimethyltoluylendiamin war mangelhaft, und als Nebenprodukt entstand reichlich Dimethylbenzimidazol

$CH_3 \cdot N$ — CH; H, — N; H, H; CH_3 . E.

W. Löb macht (Ber. **34**, 915—918 [1901]) eine vorläufige Mitteilung über **pyrogenetische Reaktionen mittels des elektrischen Stromes.** Buff und Hofmann haben schon vor 40 Jahren (Ann. **113**, 129 [1860]) die Wirkung des Flammenbogens, sowie elektrisch glühender Drähte aus Platin und Eisen auf einige Gase und Dämpfe untersucht; später hat Lepsius (Ber. **23**, 1418, 1637, 1642 [1890]) den Kohlenlichtbogen zur Zersetzung von Gasen und von flüssigem Wasser benutzt, und Bredig (Zeitschrift für Elektrochemie **4**, 514) hat denselben auch auf einige flüssige Kohlenstoffverbindungen einwirken lassen.

Nach Löb sind die Ergebnisse mit dem Kohlenlichtbogen nahezu unabhängig davon, ob man den Lichtbogen in der zu untersuchenden Flüssigkeit oder in ihrem Dampf erzeugt.

Methylalkohol liefert neben Ameisensäure rund 39 % Methan, 45 % Wasserstoff, geringe Mengen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Acetylen.

Eisessig giebt etwa 35 % Kohlenoxyd, 26 % Wasserstoff, 15 % Kohlensäure, 12 % gesättigte und 7 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Benzol und Naphthalin liefern unter starker Verkohlung fast nur Wasserstoff.

Ein durch den Strom auf Kirschrotglut erhaltener Eisendraht liefert im Dampf von

Methylalkohol: neben Ameisensäure und Trioxymethylen 72 % Wasserstoff, 20 % Kohlenoxyd, 6,5 % Methan.

Benzol: hauptsächlich Diphenyl.

Anilin: Ammoniak, Diphenylamin und Carbenzol.

Nitrobenzol: reichlich Stickoxyd. E.

J. Hamonet berichtet in den C. r. d. l'Acad. des scienc. **132**, 259—261 (1901) kurz über die **Elektrolyse der Alkalisalze fetter Oxysäuren.** Er bestätigt die schon mehrfach gemachte Beobachtung, dass nur in ganz beschränktem Umfange, analog der bei der Essigsäure gültigen Hauptreaktion:

$$2\,CH_3 \cdot COO - = 2\,CO_2 + CH_3 \cdot CH_3$$

Glykole oder deren Aether entstehen:

$$2\,ROC_nH_mCOO = 2\,CO_2 + ROC_nH_m \cdot C_nH_mOR.$$

Nur β-Oxysäuren, bezw. deren Aether zersetzen sich in leidlichem Betrage nach der obigen Gleichung. Genauer verfolgt wurde die Elektrolyse des β-Oxypropionsäureamyläthers (β-Amyloxypropionsäure)

$$C_5H_{11} \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

β-Oxypropionsäureamylester

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_5H_{11}$$

wird in amylalkoholischer Lösung mit Natriumamylat versetzt, der entstandene β-Oxypropionsäureamylätheramylester

$$C_5H_{11}OCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_5H_{11}$$

verseift und die wässerige Lösung des Amyläther-β-oxypropionsauren Kaliums elektrolysiert. Man erhält bis zu 50 % der theoretischen Ausbeute an 1,4-Butandioldiamyläther:

$$2\,C_5H_{11} \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot COO - = \\ = 2\,CO_2 + C_5H_{11} \cdot OCH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot CH_2O \cdot C_5H_{11}.$$

Der Aether ist eine ölige, schwach riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, siedet bei 260° bis 261° und besitzt ein spezifisches Gewicht bei 18° von 0,849. E.

1) Ber. **29**, 1390; diese Zeitschr. **3**, 47.

NEUE BÜCHER.

Die Akkumulatoren. Von Prof. Dr. K. Elbs. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. 48 Seiten mit 3 Figuren. J. A. Barth, Leipzig. 1901. Preis 0,75 Mk.

Das wohlbekannte Büchlein liegt bereits in dritter Auflage vor und zeigt dadurch, einen wie grossen Freundeskreis es sich erworben hat. Wer in gemeinverständlicher Form über Wirkungsweise, Leistung und Behandlung dieser wichtigen Stromerzeuger Auskunft sucht, dem kann diese Darlegung nicht angelegentlich genug empfohlen werden. R. A.

Elektrische Bleicherei. Von Dr. P. Schoop, London. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart. 1900. Als sechstes Heft des zweiten Bandes der Sammlung elektrotechnischer Vorträge von Prof. Dr. Ernst Voit.

Die Bleichflüssigkeiten, gewonnen durch Elektrolyse der Chloralkalien, haben dem Chlorkalk gegenüber den Nachteil, dass sie nicht transportfähig sind, dafür sind sie aber sehr viel wirksamer, so dass das Bleichen mit denselben weniger kostspielig ist. Verfasser beschreibt zunächst die Eigenschaften der Bleichflüssigkeiten und die Apparate und Verfahren, die bisher patentlich geschützt sind und zum Teil in der Praxis verwandt werden. Darauf folgen theoretische Betrachtungen und schliesslich einige Angaben über die Ermittlung des wirksamen Chlors in den Bleichflüssigkeiten. — In den theoretischen Betrachtungen werden die unseren Lesern bekannten neueren Arbeiten durch folgende Bemerkung erledigt: „Auf die Spekulationen, welche Anhänger der neueren Ionentheorie namentlich in letzter Zeit über vorliegenden Gegenstand angestellt haben, verlohnt es sich nicht einzugehen, da fast mit Sicherheit zu erwarten ist, dass diese nach einiger Zeit umgestossen werden.... Ueber die Elektrolyse einigermaassen verdünnter Kochsalzlösungen scheinen überhaupt keine zuverlässigen Experimentaluntersuchungen vorzuliegen." Verfasser giebt einige Formeln an, nach denen die Reaktionen bei der Elektrolyse verlaufen könnten („die .... Zersetzung .... wird wohl so geschehen"), schliesst aber seine Vermutungen mit einem freimütigen ignoramus ab. H. D.

Vierstellige mathematische Tabellen von E. Schultz. Ausgabe für Maschinenbauschulen mit Anleitung. Verlag von G. D. Baedeker, Essen. 108 Seiten. Preis mit Anleitung 1,60 Mk., ohne Anleitung 1,40 Mk.

Es liegt uns hier die vierte Auflage einer für den im Titel genannten Zweck sorgfältig ausgewählten Zahlentabelle vor. Aus dem Inhaltsverzeichnis sei folgendes mitgeteilt. I. Abteilung. Quadrat-, Kubikzahlen und Wurzeln, vierstellige Logarithmen, reciproke Werte, Kreisumfang und Inhalt, das grosse Einmaleins, Bogenlängen, Sehnen u. s. w., natürliche Werte der Kreisfunktionen u. s. w. u. s. w. II. Abteilung. Briggische und natürliche Logarithmen nebst vielen häufig vorkommenden Anwendungen derselben. Anhang. Technische und physikalische Tafeln, Zug- und Knickfestigkeit verschiedener Metalle in verschiedenen Formen, Maasse und Gewichte, spezifische Wärmen, Schmelzpunkte und -wärmen, Siedepunkte, Lichtbrechung, Maasseinheiten, Widerstände u. s. w. u. s. w. Grosser, übersichtlicher Druck macht den Gebrauch der Tabellen bequem. In die Tabelle der elektrochemischen Aequivalente hat sich durch den Gebrauch des Atomgewichtes für Wasserstoff gleich 1,0032 ein Fehler eingeschlichen. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 97. Weissleder, an seine Stelle tritt als Mitglied die Herzogl. Salzwerks-Direktion, Leopoldshall-Stassfurt (Vertreter: Vorsteher Ziervogel).
„ 102. Regelsberger, jetzt: Kaiserl. Regierungsrat.
„ 301. Menges, jetzt: Scheveningen, Villa Mar.
„ 692. Mugdan (ab 15. Juli): Breslau, Moritzstr. 32.
„ 700. Lotmar, jetzt: Dr. H., Bern, Feldeggweg 3.
„ 736. Gaumer, jetzt: Dr., Berlin SO., Oranienstrasse 8, III.

Ausgetreten.

Nr. 130. Loewe.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 55. 18. Juli 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER ELEKTROLYTISCHE KURZSCHLÜSSE IN FLÜSSIGKEITSKETTEN[1]).

Von *Otto Sackur*.

s ist bekannt, dass man die an der Berührungsstelle zweier verschieden konzentrierter Lösungen eines Elektrolyten auftretende Potentialdifferenz durch einen „elektrolytischen Kurzschluss" (Nernst) beliebig klein machen kann, nämlich durch den Zusatz eines gleichionigen[2]) Elektrolyten. Der analytische Ausdruck für die Beeinflussung dieser Potentialdifferenz durch einen beliebig konzentrierten Zusatz ist von Abegg und Bose[3]) auf Grund der Nernstschen Theorie von der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen aufgestellt worden. Befindet sich in den Lösungen 1 und 2 das Salz KA in den Konzentrationen c und $c + dc$, das Salz KA' in beiden in derselben Konzentration γ, so ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass beide Salze vollständig in ihre Ionen gespalten sind, die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle

$$d\varphi = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{(u-v)dc}{c(u+v)+\gamma(u+v')}.$$

ε bedeutet die Faradaysche Konstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, u und v die Ionenbeweglichkeiten des Salzes KA, v' die des Anions A'. Hat das Salz KA in beiden Lösungen die endliche Konzentrationsdifferenz $c_1 - c_2$, so ergiebt sich durch Integration

$$(1) \qquad \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{c_1 + \gamma \frac{u+v'}{u+v}}{c_2 + \gamma \frac{u+v'}{u+v}}$$

Sind die Elektrolyte nicht vollständig dissociiert, so bedeuten c_1, c_2 und γ die bezüglichen Ionenkonzentrationen, unter der Voraussetzung, dass der Dissociationsgrad von KA' trotz der Beeinflussung durch KA in beiden Lösungen nicht merklich verschieden ist. Für $\gamma = o$ geht die Formel in die bekannte Nernstsche Formel

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

über, für $\gamma = \infty$ wird $\varphi_1 - \varphi_2 = o$.

Gegen die Beweisführung, deren sich Abegg und Bose (l. c.) bei Ableitung dieser Formel bedienten, und gegen ihre Richtigkeit erhob Herr Professor Planck brieflich Herrn Professor Abegg gegenüber Einwendungen.

Ich habe jedoch diese Gleichung 1 noch auf einem anderen, wie ich hoffe, physikalisch und mathematisch einwandfreiem Wege abgeleitet, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird.

Die experimentelle Prüfung der Abegg-Boseschen Gleichung stösst auf Schwierigkeiten, da ja die an der Berührungsstelle zweier Lösungen auftretende Potentialdifferenz für sich allein der Messung nicht zugänglich ist. Die Elektroden, die die Verbindung des metallischen Stromkreises mit dem flüssigen herstellen, weisen immer Potentialdifferenzen mit den sie umgebenden Lösungen auf, so dass nur die Summe von mindestens drei Potentialsprüngen der direkten Messung zugänglich ist. Man kann jedoch diese Schwierigkeit umgehen durch Herstellung einer solchen Kombination von Konzentrationsketten, dass sich sämtliche Potentialdifferenzen, mit Ausnahme der gesuchten an der Berührungsstelle der beiden Lösungen, zu Null addieren. Eine solche Kombination ist z. B. die Kette

$$Ag \mid AgCl \overset{\pi_1}{\Big|} \begin{matrix} KCl \\ c_1 \end{matrix} \overset{\pi_2}{\Big\|} \begin{matrix} KCl \\ c_2 \end{matrix} \overset{\pi_3}{\Big\|} AgCl \mid Ag \quad (KNO_3\ \gamma)$$

$$+ Ag \mid AgCl \overset{\pi_4}{\Big\|} \begin{matrix} LiCl \\ c_2 \end{matrix} \overset{\pi_5}{\Big|} \begin{matrix} LiCl \\ c_1 \end{matrix} \overset{\pi_6}{\Big|} AgCl \mid Ag. \quad (LiNO_3\ \gamma)$$

Die gesamte elektromotorische Kraft dieser Kette setzt sich aus sechs, durch die Ziffern 1 bis 6 bezeichneten Potentialsprüngen zusammen,

1) Auszug aus einer ausführlichen Arbeit, welche in Ostwalds Zeitschrift erscheinen wird.

2) Vergl. z. B. Bugarszky, Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, S. 150.

3) Ostwalds Zeitschr. **30**, 545.

deren Grösse sich nach der Nernstschen Theorie einzeln berechnen lässt.

Ist P die Lösungstension einer $Ag \mid AgCl$-Elektrode, so ist

$$\pi_1 = -\frac{RT}{\varepsilon}\ln\frac{P}{c_1}, \qquad \pi_3 = \frac{RT}{\varepsilon}\ln\frac{P}{c_2},$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{u_K - v_{Cl}}{u_K + v_{Cl}}\ln\frac{c_1(u_K + v_{Cl}) + \gamma(u_K + v_{NO_3})}{c_2(u_K + v_{Cl}) + \gamma(u_K + v_{NO_3})},$$

$$\pi_4 = -\frac{RT}{\varepsilon}\ln\frac{P}{c_2}, \quad \pi_6 = +\frac{RT}{\varepsilon}\ln\frac{P}{c_1},$$

$$\pi_5 = \frac{RT}{\varepsilon}\frac{u_{Li} - v_{Cl}}{u_{Li} + v_{Cl}}\ln\frac{c_1(u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma(u_{Li} + v_{NO_3})}{c_2(u_{Li} + v_{Cl}) + \gamma(u_{Li} + v_{NO_3})}.$$

Es ist $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 = 0$. Ferner ist π_2 sehr klein, da die Beweglichkeiten des Kalium- und des Chlor-Ions sehr nahe gleich sind, also ihre Differenz $u_K - v_{Cl}$ fast $= 0$ ist. Mithin ist die gemessene E. M. K. $\pi = \pi_5$. Zur Berechnung der Grösse π_5 ist nur die Kenntnis der Ueberführungszahl des Lithiumchlorides und die der spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ der beiden Lösungen

$$LiCl\,c_1 + LiNO_3\,\gamma \text{ und } LiCl\,c_2 + LiNO_3\,\gamma$$

nötig; denn der unter dem Logarithmus stehende Bruch ist gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeiten $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ dieser beiden Lösungen.

Die Verifizierung der obigen Kette erfordert die Herstellung von je zwei Lösungen von $KCl + KNO_3$ und $LiCl + LiNO_3$ von genau gleichen Chlor-Ionenkonzentrationen c_1, resp. c_2. Dies ist in absoluter Exaktheit nicht möglich, doch können wir annehmen, dass bei gleicher chemischer Gesamtkonzentration das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ in den beiden verschieden konzentrierten Kalium- und Lithiumsalzlösungen dasselbe ist, d. h. dass der Dissociationsgrad von $LiCl$ durch den Zusatz des ihm ganz ähnlichen Salzes $LiNO_3$ ebenso beeinflusst wird, wie der des KCl durch den gleichen Zusatz von KNO_3. Denn schon die Gleichheit des Verhältnisses $\frac{c_1}{c_2}$ in den beiden Lösungspaaren bedingt das Verschwinden der Summe $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6$.

Die absolute Grösse der Ionenkonzentration ist gleichgültig, da zur Prüfung der Gleichung 1 ja nur die Kenntnis der Leitfähigkeiten notwendig ist.

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte bediente ich mich der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Als Nullinstrument diente ein empfindliches d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer. Bei der Herstellung und Anwendung der Elektroden und Elemente folgte ich im wesentlichen den Ratschlägen von Jahn[1]). Meist waren die Elemente, die in einem Thermostaten von 18° standen, bis auf wenige Zehntel, oft auf Hundertstel Millivolt konstant. Zeigten sie grössere Schwankungen, so wurden diese Werte für ungenau gehalten und nicht in die folgenden Tabellen aufgenommen. Die Chlorsilber-Elektroden waren dann durch den zersetzenden Einfluss des nicht vollständig auszuschliessenden Lichtes unbrauchbar geworden und mussten neu chloriert werden.

Jedes der in den folgenden Tabellen enthaltenen Potentiale ist der Mittelwert von drei mit verschiedenen Elektroden gemessenen Potentialen, die ihrerseits das Mittel von vier bis acht Einzelmessungen mit verschiedenen Widerständen und zu verschiedenen Zeiten darstellen.

I. Kaliumchlorid — Kaliumnitrat.

Es wurde immer eine $^1/_{500}$ n. Lösung des Chlorides gegen eine $^1/_{100}$, $^1/_{50}$, $^1/_{25}$ n. Lösung geschaltet. Die in jeder dieser Kette konstante Konzentration des KNO_3 betrug $^1/_{200}$, $^1/_{100}$, $^1/_{50}$, $^1/_{25}$ n. Die Lösungen wurden durch Verdünnen von genau 0,1 n. Lösungen hergestellt.

I. $KCl\ ^1/_{100}$ n. ‖ $KCl\ ^1/_{500}$ n.

KNO_3	π	KNO_3	π
$^1/_{200}$	0,0392 Volt,	$^1/_{50}$	0,0391 Volt,
$^1/_{100}$	0,0401 „	$^1/_{25}$	0,0392 „

$KCl\ ^1/_{50}$ n. ‖ $KCl\ ^1/_{500}$ n.

KNO_3	π	KNO_3	π
$^1/_{200}$	0,0544 Volt,	$^1/_{50}$	0,0567 Volt,
$^1/_{100}$	0,0573 „	$^1/_{25}$	0,0559 „

$KCl\ ^1/_{25}$ n. ‖ $KCl\ ^1/_{500}$ n.

KNO_3	π	KNO_3	π
$^1/_{200}$	0,0712 Volt,	$^1/_{50}$	0,0723 Volt,
$^1/_{100}$	0,0724 „	$^1/_{25}$	0,0725 „

II. Lithiumchlorid — Lithiumnitrat.

$LiCl\ ^1/_{100}$ n. ‖ $LiCl\ ^1/_{500}$ n.

$LiNO_3$	π	$LiNO_3$	π
$^1/_{200}$	0,0341 Volt	$^1/_{50}$	0,0371 Volt,
$^1/_{100}$	0,0362 „	$^1/_{25}$	0,0368 „

1) Ostwalds Zeitschr. **33**, 545 ff.

$LiCl$ $^1/_{50}$ n. ‖ $LiCl$ $^1/_{500}$ n.

$LiNO_3$	π	$LiNO_3$	π
$^1/_{200}$	0,0466 Volt	$^1/_{50}$	0,0533 Volt,
$^1/_{100}$	0,0510 „	$^1/_{25}$	0,0531 „

$LiCl$ $^1/_{25}$ n. ‖ $LiCl$ $^1/_{500}$ n.

$^1/_{200}$	0,0584 Volt	$^1/_{50}$	0,0656 Volt,
$^1/_{100}$	0,0628 „	$^1/_{25}$	0,0682 „

Die an der Berührungsstelle der beiden Lösungen $LiCl = c_1 + LiNO_3 = \gamma$ und $LiCl = c_2 + LiNO_3\ \gamma$ auftretende Potentialdifferenz erhält man durch Subtraktion der in Tabelle II angegebenen Potentiale von den entsprechenden der Tabelle I. Zur Berechnung dieser Grösse nach Gleichung I wurden die spezifischen Leitfähigkeiten dieser beiden Lösungen nach der bekannten Wechselstrommethode im Thermostaten bei 18° gemessen. Ferner dienten zur Berechnung die Werte

$$\frac{R}{2} = 0{,}860 \cdot 10^{-4},\ T = 291,\ \frac{u-v}{u+v} = 0{,}28\ ^{1)}.$$

Man erhält dann folgende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

$LiCl$ $^1/_{100}$ n. ‖ $LiCl$ $^1/_{500}$ n.

$LiNO_3$	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$	ber. π	gef. π
$^1/_{200}$	$\frac{148 \cdot 10^{-5}}{72{,}2 \cdot 10^{-5}} = 2{,}05$	0,0050 Volt,	0,0051 Volt,
$^1/_{100}$	$\frac{191 \cdot 10^{-5}}{116 \cdot 10^{-5}} = 1{,}64$	0,0035 „	0,0039 „
$^1/_{50}$	$\frac{283 \cdot 10^{-5}}{209 \cdot 10^{-5}} = 1{,}35$	0,0021 „	0,0020 „
$^1/_{25}$ *	$\frac{457 \cdot 10^{-5}}{390 \cdot 10^{-5}} = 1{,}17$	0,0011 „	0,0024 „

$LiCl$ $^1/_{50}$ n. ‖ $LiCl$ $^1/_{500}$ n.

$LiNO_3$	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$	ber. π	gef. π
$^1/_{200}$	$\frac{238 \cdot 10^{-5}}{72{,}2 \cdot 10^{-5}} = 3{,}3$	0,0084 Volt,	0,0078 Volt,
$^1/_{100}$	$\frac{281 \cdot 10^{-5}}{116 \cdot 10^{-5}} = 2{,}51$	0,0064 „	0,0061 „
$^1/_{50}$	$\frac{383 \cdot 10^{-5}}{209 \cdot 10^{-5}} = 1{,}82$	0,0042 „	0,0034 „
$^1/_{25}$	$\frac{542 \cdot 10^{-5}}{390 \cdot 10^{-5}} = 1{,}39$	0,0023 „	0,0028 „

$LiCl$ $^1/_{25}$ n. ‖ $LiCl$ $^1/_{500}$ n.

$LiNO_3$	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$	ber. π	gef. π
$^1/_{200}$	$\frac{425 \cdot 10^{-5}}{72{,}2 \cdot 10^{-5}} = 5{,}88$	0,0124 Volt,	0,0128 Volt,
$^1/_{100}$	$\frac{456 \cdot 10^{-5}}{116 \cdot 10^{-5}} = 3{,}93$	0,0096 „	0,0096 „
$^1/_{50}$	$\frac{546 \cdot 10^{-5}}{209 \cdot 10^{-5}} = 2{,}61$	0,0067 „	0,0067 „
$^1/_{25}$	$\frac{715 \cdot 10^{-5}}{390 \cdot 10^{-5}} = 1{,}83$	0,0042 „	0,0043 „

1) Kohlrausch und Holborn, Leitverm. d. Elektrolyse, S. 201.

Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten betragen, mit Ausnahme des einen mit einem * bezeichneten, nur wenige Zehntel Millivolt und sind bald positiv, bald negativ, ein Beweis dafür, dass sie nur durch Versuchsfehler entstanden sind. Die Uebereinstimmung ist daher besonders mit Rücksicht darauf, dass durch die Subtraktion zweier Potentiale sich die Beobachtungsfehler jeder einzelnen Messung verdoppeln können, als vollkommen befriedigend zu bezeichnen.

Um eine weitere Prüfung der Gleichung I zu ermöglichen, wurden Konzentrationsketten von der Form

$$Ag \mid AgCl \left\| \begin{array}{c|c} HCl & HCl \\ c_1 & c_2 \\ \multicolumn{2}{c}{HNO_3} \\ \multicolumn{2}{c}{\gamma} \end{array} \right\| AgCl \mid Ag$$

gemessen.

III. Salzsäure — Salpetersäure.

Auch in der folgenden Tabelle sind nur die Mittelwerte aus den ebenfalls vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerten angegeben.

HCl $^1/_{100}$ n. ‖ HCl $^1/_{500}$ n.

HNO_3	π	HNO_3	π
$^1/_{200}$	0,0512 Volt,	$^1/_{50}$	0,0445 Volt,
$^1/_{100}$	0,0480 „	$^1/_{25}$	0,0430 „

HCl $^1/_{50}$ n. ‖ HCl $^1/_{500}$ n.

$^1/_{200}$	0,0753 Volt,	$^1/_{50}$	0,0658 Volt,
$^1/_{100}$	0,0709 „	$^1/_{25}$	0,0625 „

HCl $^1/_{25}$ n. ‖ HCl $^1/_{500}$ n.

$^1/_{200}$	0,1008 Volt,	$^1/_{50}$	0,0882 Volt,
$^1/_{100}$	0,0951 „	$^1/_{25}$	0,0823 „

Durch Subtraktion der in Tabelle I angegebenen Potentiale von den entsprechenden der Tabelle III erhält man die an der Berührungsstelle der Lösungen $HCl = c_1 + HNO_3 = \gamma$ und $HCl = c_2 + HNO_3 = \gamma$ auftretende Potentialdifferenz.

Zur Berechnung wurden ebenfalls die spezifischen Leitfähigkeiten gemessen. Für $\frac{u-v}{u+v}$ wurde der Wert 0,652 [1]) angenommen.

Die Uebereinstimmung bei den aus HCl und HNO_3 gebildeten Flüssigkeitsketten ist ebensogut wie bei den Lithiumsalzlösungen. Die Ab-

1) Jahn, Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 566.

$HCl\ ^1/_{100}$ n. ‖ $HCl\ ^1/_{500}$ n.

HNO_3	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$	ber. π	gef. π
$^1/_{200}$	$\frac{54,2 \cdot 10^{-4}}{26,1 \cdot 10^{-4}} = 2,08$	0,0120 Volt,	0,0120 Volt,
$^1/_{100}$	$\frac{73,2 \cdot 10^{-4}}{43,7 \cdot 10^{-4}} = 1,67$	0,0084 „	0,0079 „
$^1/_{50}$	$\frac{107 \cdot 10^{-4}}{78,7 \cdot 10^{-4}} = 1,36$	0,0050 „	0,0054 „
$^1/_{25}$*	$\frac{175 \cdot 10^{-4}}{148 \cdot 10^{-4}} = 1,18$	0,0027 „	0,0038 „

$HCl\ ^1/_{50}$ n. | $HCl\ ^1/_{500}$ n.

HNO_3	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$	ber. π	gef. π
$^1/_{200}$	$\frac{91,2 \cdot 10^{-4}}{26,1 \cdot 10^{-4}} = 3,50$	0,0205 Volt,	0,0209 Volt,
$^1/_{100}$**	$\frac{107,6 \cdot 10^{-4}}{43,7 \cdot 10^{-4}} = 2,46$	0,0147 „	0,0136 „
$^1/_{50}$	$\frac{141,6 \cdot 10^{-4}}{78,7 \cdot 10^{-4}} = 1,80$	0,0096 „	0,0091 „
$^1/_{25}$	$\frac{216,5 \cdot 10^{-4}}{148 \cdot 10^{-4}} = 1,46$	0,0062 „	0,0066 „

$HCl\ ^1/_{25}$ n. | $HCl\ ^1/_{500}$ n.

HNO_3	$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$	ber. π	gef. π
$^1/_{200}$	$\frac{164,5 \cdot 10^{-4}}{26,1 \cdot 10^{-4}} = 6,3$	0,0302 Volt,	0,0296 Volt,
$^1/_{100}$	$\frac{173,5 \cdot 10^{-4}}{43,7 \cdot 10^{-4}} = 3,97$	0,0225 „	0,0227 „
$^1/_{50}$	$\frac{210 \cdot 10^{-4}}{78,7 \cdot 10^{-4}} = 2,67$	0,0160 „	0,0159 „
$^1/_{25}$	$\frac{278 \cdot 10^{-4}}{148 \cdot 10^{-4}} = 1,87$	0,0102 „	0,0098 „

weichungen betragen wieder nur wenige Zehntel Millivolt und sind bald positiv, bald negativ. Nur bei den beiden mit * und ** bezeichneten Werten zeigen sich grössere Differenzen. Während die letzten nur zufälliger Natur und durch eine ungünstige Verdoppelung der Versuchsfehler verursacht zu sein scheint, sehen wir in der ersteren ein Analogon zu den bei den Lithiumsalzlösungen beobachteten. Wir haben in beiden Fällen die Flüssigkeitskette vor uns, in der zu der verdünntesten Chloridlösung ($^1/_{100}$ n.) die konzentrierteste Nitratlösung ($^1/_{25}$ n.) hinzugesetzt ist. Wir können daher annehmen, dass in diesem Falle die zur Berechnung gemachte Voraussetzung, nämlich das Verschwinden der Summe $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6$, nicht genau zutrifft. Da in beiden Fällen die E. M. K. π_5 ihrem absoluten Werte nach zu gross gefunden wurde, so müsste bei der Kombination Kaliumsalz — Lithiumsalz $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 > 0$, also $\pi_1 + \pi_3 > -(\pi_4 + \pi_6)$, bei der Kombination Kaliumsalz — Salzsäure dagegen $\pi_1 + \pi_3 + \pi_4 + \pi_6 < 0$, also $\pi_1 + \pi_3 < -(\pi_4 + \pi_6)$ sein. Da die Lösungen sich mit wachsender Verdünnung mehr und mehr dem Zustande vollkommener Dissociation nähern, so wird die zur Erklärung dieser Ungleichungen anzunehmende Verschiedenheit der Quotienten $\frac{c_1}{c_2}$ in den drei Lösungspaaren bedingt sein durch die Verschiedenheit der Chlor-Ionenkonzentrationen c_1 in den konzentrierteren, d. h. $^1/_{100}$ n.-Lösungen. Es müsste also $c_{1\,(HCl)} > c_{1\,(KCl)} > c_{1\,(LiCl)}$ sein, d. h. der Dissociationsgrad einer $^1/_{100}$ n. Salzsäure wird durch den verhältnismässig konzentrierten Zusatz von $^1/_{25}$ n. HNO_3 weniger herabgedrückt als der des KCl, dieser wieder weniger als der des $LiCl$ durch den gleichen Zusatz der entsprechenden Nitrate.

Wir sehen also, dass das Dissociationsvermögen der Elektrolyte HCl, KCl, $LiCl$ in dieser Reihenfolge abnimmt, eine Anschauung, die auch durch andre Thatsachen, z. B. die Abnahme des molekularen Leitvermögens mit wachsender Konzentration, gestützt wird.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Abegg für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine stets liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Breslau, Physik.-chem. Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums.

(Eingegangen: 28. Juni.)

ZUR KENNTNIS DES DISSOCIATIONSZUSTANDES STARKER ELEKTROLYTE.

Von *Otto Sackur*.

(Zugleich ein Bericht über die Arbeiten von Arrhenius, Ostwalds Zeitschr. **36**, 28; **37**, 315; Jahn, l. c. **36**, 453; **37**, 490; Sand, l. c. **36**, 499; Lehfeldt, **37**, 308; Hausrath, Inauguraldissertation, Göttingen 1901.)

An den Versuch von Jahn[1]), die scheinbaren Abweichungen der starken Elektrolyte vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze durch die Veränderlichkeit der Ionenbeweglichkeiten mit der Konzentration zu erklären, hat sich eine lebhafte Diskussion geschlossen, an der sich ausser ihm selbst vornehmlich die Herren Arrhenius, Sand, Lehfeldt und Hausrath beteiligten. Im folgenden soll zunächst der Versuch gemacht werden,

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 545; **35**, 1 (1900); cf. auch Referat d. Verf. diese Zeitschr. **7**, 473, Heft 34 1901).



die wesentlichsten Ergebnisse derselben zusammenzustellen.

Die Einwendungen, die gegen die Jahnsche Theorie erhoben wurden, fussen darauf, dass 1. die von ihm zur Berechnung des Dissociationsgrades benutzten Nernstschen Formeln für Konzentrationsketten nicht exakt richtig sind, und dass 2. ihre Gültigkeit die Gültigkeit des zu beweisenden Ostwadschen Verdünnungsgesetzes voraussetzt. Beide Formeln nämlich sind thermodynamisch notwendige Folgerungen der noch nicht empirisch streng bewiesenen Annahmen, dass sowohl die freien Ionen der starken Elektrolyte, wie die ungespaltenen Molekeln den van't Hoffschen Gesetzen gehorchen, d. h. dass $i = 1 + \alpha$ ist. Streng richtig ist die von Arrhenius aufgestellte Gleichung

$$V_1 - V_2 = \frac{mRT}{\varepsilon}\left(\int_{c_2}^{c_1} \frac{i\,dc}{c} + i_1 - i_2\right),$$

wenn man i aus Gefrierpunktserniedrigungen, d. h. aus den Abweichungen der starken Elektrolyte von dem für Nichtelektrolyte gültigen van't Hoffschen Gesetze $p = c \cdot RT$ berechnet. Die Uebereinstimmung, die nach einer Zusammenstellung von Arrhenius zwischen den so bestimmten i-Werten und den Grössen $1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}$ nach den Messungen von Loomis für einige Elektrolyte besteht, scheint allerdings die Beziehung $i = 1 + \alpha$ zu bestätigen. (Diese Uebereinstimmung ist jedoch nach Jahns letztmitgeteilter Berechnung für andere starke Elektrolyte erheblich weniger gut.) Man kann daher aus den elektromotorischen Kräften umgekehrt eigentlich nur den gesamten osmotischen Druck der Lösungen berechnen, und die aus ihnen von Jahn berechneten Ionenkonzentrationen können falsch sein.

Hausrath, der die Jahnschen Versuche einer Neuberechnung unterzieht, findet, dass der Ausdruck $\frac{c^2}{c_0 - c}$ auch in dem untersuchten Konzentrationsintervall noch nicht konstant ist, sondern sich im Verhältnis von 1 : 2 ändert. Zur Erklärung dieser Thatsache nimmt er an, dass der Partialdruck der nicht gespaltenen Molekeln durch die Gegenwart der freien Ionen vergrössert, und somit das Gleichgewicht zwischen beiden verschoben wird. Wir sehen also, dass die Jahnsche Theorie von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und der Veränderlichkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten sich keineswegs als notwendige, sondern nur als mögliche Konsequenz seiner Messungen ergiebt. Sie steht aber mit keiner bisher bekannten Erfahrungsthatsache in Widerspruch und scheint den einzigen Ausweg zu bieten, an der Gültigkeit der van't Hoffschen Gesetze, und somit des Verdünnungsgesetzes für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte festzuhalten. Ein Einwand gegen die Verwendung von Elektroden zweiter Art, auf den mich Herr Professor Abegg aufmerksam machte, steht im nahen Zusammenhang hiermit. Ist nämlich der Partialdruck, und somit die Löslichkeit des undissociierten Teils eines Elektrolyten mit der Ionenkonzentration veränderlich, so gilt dies auch für den Depolarisator, z. B. $AgCl$, und man dürfte dann die Aenderungen der Metall- (z. B. $Ag^{\cdot}$-) Ionenkonzentration, auf die ja die Elektrode allein reagiert, nicht durch ein konstantes Löslichkeitsprodukt mit den Chlor-Ionenkonzentrationen verknüpft betrachten, wie es z. B. von Jahn bei der Anwendung dieser Elektroden geschehen ist. Zur Lösung des Problems wäre es daher von Wichtigkeit, Konzentrationsketten mit Elektroden erster Art, etwa $AgNO_3$ mit Ag-Elektroden, ebenso genau zu messen, wie dies Jahn gethan hat.

Die nach Jahn anzunehmende Erhöhung der Ionenbeweglichkeit von z. B. 6% für eine $^1/_{100}$ n. HCl-Lösung gegen eine $^1/_{600}$ n. kann, wie ich durch die Messung von Leitfähigkeiten eines Gemisches eines starken Elelektrolyten (KCl) mit einem schwachen (Weinsäure) zu zeigen versucht habe[1]), nicht die Folge einer physikalischen Veränderung des Lösungsmittels, sondern nur eine spezifische Wirkung des starken Elektrolyten auf seine eigenen Ionen sein. Auch diese Folgerung kann einer experimentellen Prüfung unterzogen werden, und zwar durch die Messung der Leitfähigkeiten eines Gemisches von zwei starken Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion, deren scheinbare Dissociationskonstanten Jahn berechnet hat, und deren Ionenbeweglichkeiten durch seine Messungen als

1) Ostwalds Zeitschr. **33**, 543 (1900).

1) Diese Zeitschr. **7**, 471, Heft 34.



Funktionen der Konzentration bestimmt sind. Jahn hat zwar direkt nur die Beweglichkeiten der Kationen K, Na, H berechnet, doch ergiebt die Multiplikation dieser Zahlen mit den entsprechenden, aus den Ueberführungszahlen berechneten Quotienten $\frac{v}{u}$ annähernd übereinstimmende Werte für die Beweglichkeit der Chlor-Ionen in äquivalenten Konzentrationen der verschiedenen Elektrolyte. Demnach müsste sogar die angenommene Beschleunigung nur eine Wirkung jeder Ionenart auf sich selber sein, unabhängig von der Natur des anderen Ions. Für ein solches Gemisch, z. B. HCl und KCl, lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten mit Hilfe dieser Dissociationskonstanten aus dem Massenwirkungsgesetze berechnen. Sind c_0 und γ_0 die Konzentrationen von HCl und KCl, c und γ die ihrer Kationen, so bestehen die Gleichungen

$$\frac{H^{\cdot} \cdot Cl'}{HCl} = k_1, \quad \frac{K^{\cdot} \cdot Cl'}{KCl} = k_2, \quad H^{\cdot} + K^{\cdot} = Cl',$$

$$\text{oder } \frac{c(c+\gamma)}{c_0 - c} = k_1, \quad \frac{\gamma(c+\gamma)}{\gamma_0 - \gamma} = k_2.$$

In diesen beiden Gleichungen sind nur c und γ unbekannt; die Auflösung nach c oder γ führt auf eine Gleichung dritten Grades, die sich immer lösen lässt. Die den so berechneten Konzentrationen entsprechenden Werte von u, u' und v erhält man mit genügender Genauigkeit durch graphische Interpolation, wenn man sich die von Jahn[1]) angegebenen Werte als Kurven aufzeichnet. Hierbei ist zu beachten, dass z. B. für das Cl-Ion in einer Lösung von 0,01 n. HCl + 0,01 n. KCl die einer Normalität von 0,02 entsprechende Beweglichkeit in Rechnung zu setzen ist, da ja nach der oben erwähnten Theorie sämtliche Chlor-Ionen der beschleunigenden Wirkung unterliegen. Es lässt sich somit auf Grund der von Jahn gegebenen Zahlen die Leitfähigkeit des Gemisches von HCl und KCl, $\varkappa = c(u+v) + \gamma(u'+v)$ für sehr verdünnte Lösungen berechnen.

Der Vergleich zwischen der nach der bekannten Methode bei 18° gemessenen und den berechneten Werten ergab folgendes (die Lösungen wurden durch Verdünnen von genau 0,1 n. Lösungen hergestellt).

1) Ostwalds Zeitschr. **35**, 9 (1900).

Für HCl ist $k_1 = 0{,}1564$[1]),
„ KCl „ $k_2 = 0{,}087$.

HCl	KCl	c ber.	γ ber.	$\varkappa \cdot 10^{-5}$ ber.	$\varkappa \cdot 10^{-5}$ gef.	Diff. %
0,01	0,01	0,0090	0,0084	488	484	−0,8
0,01	0,005	0,0092	0,0044	436	436	−0,0
0,01	0,002	0,0093	0,00183	405	391	−3,5
0,005	0,01	0,0046	0,0088	309	303	−2,0
0,005	0,005	0,0047	0,00454	250	245	−2,0
0,005	0,002	0,0048	0,00185	217	209	−3,7
0,002	0,01	0,00187	0,0089	199	195	−2,0
0,002	0,005	0,00192	0,0047	140	135	−3,6
0,002	0,002	0,00195	0,00190	102,7	101	−1,7

Die beobachteten Werte sind, abgesehen von den beiden konzentriertesten Lösungen, durchweg beträchtlich kleiner als die berechneten. Es zeigt sich also, besonders in Anbetracht der Thatsache, dass die Differenzen alle in derselben Richtung liegen, dass die zur Berechnung benutzten Grössen unrichtig sind. Ganz dasselbe Resultat ergab die Messung der Leitfähigkeit eines Gemisches von $KCl(\gamma)$ und $NaCl(c)$. Bei den Lösungen der Neutralsalze wurde die Leitfähigkeit des benutzten Wassers in Abzug gebracht. Für $NaCl$ wurde der Wert $k = 0{,}1016$ benutzt.

$NaCl$	KCl	c ber.	γ ber.	$\varkappa \cdot 10^{-5}$ ber.	$\varkappa \cdot 10^{-5}$ gef.	Diff. %
0,01	0,01	0,0085	0,0084	222	216	−2,7
0,01	0,005	0,0089	0,00435	165	162	−1,9
0,01	0,002	0,0090	0,00183	130	126	−3,1
0,005	0,01	0,0044	0,00088	175	172	−1,7
0,005	0,005	0,0047	0,00454	117	114	−2,6
0,005	0,002	0,0047	0,00185	78,2	76,2	−2,6
0,002	0,01	0,0018	0,0089	146	145	−0,7
0,002	0,005	0,00185	0,0047	84,9	83,0	−2,2
0,002	0,002	0,00193	0,00190	47,2	45,7	−3,2

Auch hier sind die gefundenen Leitfähigkeiten durchweg kleiner als die berechneten, und zwar ungefähr um dieselben Beträge, wie in der ersten Tabelle. Es ergiebt sich also, dass die von Jahn angenommene Erhöhung der Ionenbeweglichkeiten zwar die Abweichungen eines Elektrolyten vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetze erklären kann, aber doch nicht im stande ist, unter Voraussetzung des Massenwirkungsgesetzes die Eigenschaften einer Lösung von zwei Elektrolyten mit genügender Genauigkeit zu beschreiben. Daraus folgt weiter, dass entweder die starken Elektrolyten dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorchen, oder dass die

1) Ostwalds Zeitschr. **35**, 8 (1900).

Ursachen ihres scheinbaren Abweichens in anderer Richtung liegen müssen, als von Jahn angenommen wurde.

Letzteres ist die Ansicht von Steinwehrs[1]), der, wie den Lesern dieser Zeitschrift bekannt ist, die Abweichungen der starken Elektrolyten vom Verdünnungsgesetze durch die Veränderung des Binnendruckes zu erklären suchte. Durch Ermittlung der notwendigen Korrektionsgrössen erhält er auch eine angenäherte Konstanz des Ausdruckes $\frac{c^2}{c_0 - c}$, bezogen auf den Binnendruck des reinen Wassers, für $NaCl$ und KCl. Doch fehlt es zur Zeit noch an genügendem Material, um entscheiden zu können, ob wir in seiner Theorie die Lösung der Frage nach dem Verhalten der starken Elektrolyte sehen können.

Eine andere Lösung schlägt in jüngster Zeit wieder Jahn[2]) auf Grund einiger thermodynamischer Betrachtungen vor, indem er seine ersten Folgerungen als nicht zwingende vorläufig zurückzieht. Bei der thermodynamischen Berechnung der Eigenschaften verdünnter Lösungen ging man bisher von der einfachen Annahme aus, dass sich die Gesamtenergie einer verdünnten Lösung linear aus den Einzelenergieen der gelösten Molekeln und des Lösungsmittels zusammensetzt, mit der Begründung, dass die intramolekularen Kräfte nur in sehr kleinen Entfernungen wirken und bei endlicher Entfernung der Massenteilchen verschwinden. Sind aber die Massenteilchen mit so grossen elektrostatischen Ladungen behaftet, wie wir es von den freien Ionen annehmen, so ist es sehr wohl möglich, dass dieselben eine elektrostatische Einwirkung aufeinander ausüben. Setzt man diese Einwirkung nach dem Vorgange von Planck[3]) in dem Ausdrucke der Gesamtenergie der Lösung in Rechnung und leitet daraus auf dem bekannten Wege die Gleichung der Gleichgewichtsisotherme ab, so erhält man für binäre Elektrolyte die Gleichung

$$\frac{c^2}{c_0 - c} \cdot \lambda^{-c} = k.$$

Hier bedeutet λ eine von der Natur des Elektrolyten abhängige Konstante, welche ein Maass für die Wirkung der Ionen aufeinander darstellt; für sehr verdünnte Lösungen wird $\lambda^{-c} = 1$.

Zur experimentellen Prüfung dieser Gleichung kann man aus den Gefrierpunktserniedrigungen von Loomis und Abegg die Ionenkonzentrationen berechnen und aus je zwei dieser Grössen den Wert λ für jeden Elektrolyten nach der Gleichung

$$\frac{c_1^2}{c_{0_1} - c_1} \lambda^{-c_1} = \frac{c_2^2}{c_{0_2} - c_2} \lambda^{-c_2}$$

bestimmen.

Man erhält dann im Intervall von 0,01 bis 0,1 n. eine angenäherte Konstanz des Ausdruckes $\frac{c^2}{c_0 - c} \cdot \lambda^{-c}$ für alle untersuchten Elektrolyte.

Aber auch gegen diese Theorie von Jahn lassen sich einige Einwendungen erheben. Die Werte für k weisen nämlich noch immer einen schwachen Gang auf, und zwar bei allen untersuchten Elektrolyten durchweg in dem Sinne, dass sie grösser werden, je weiter sich die Konzentrationen von den beiden, zur Berechnung von λ benutzten, entfernen. Für diese beiden und die in ihrer Nähe liegenden von c muss natürlich der Ausdruck $\frac{c^2}{c_0 - c} \cdot \lambda^{-c}$ konstant sein. Zu einer einwandsfreien Prüfung dieser Gleichung müsste man den Wert λ auf eine unabhängige Weise aus anderen, experimentell zugänglichen Grössen zu bestimmen suchen. Erst dann könnte man über die Konstanz des Ausdruckes $\frac{c^2}{c_0 - c} \cdot \lambda^{-c}$ und somit über die Annahme von der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen ein abschliessendes Urteil abgeben.

Breslau, Physik.-chem. Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums.

(Eingegangen: 29. Juni.)

1) Diese Zeitschrift **7**, 685, Heft 49 (1901).
2) Ostwalds Zeitschr. **37**, 490 (1901).
3) Thermodynamik, S. 213.

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN IN DER OZONINDUSTRIE.

Eine der grössten Schwierigkeiten entsteht beim Betriebe vieler Ozonapparate dadurch, dass zwischen den Elektroden hie und da regelrechte Lichtbögen von kürzerer oder längerer Dauer auftreten. Sie können durch mangelhafte Konstruktion der Apparate, durch zu hoch gesteigerte Spannung oder durch ungenügende Kühlung veranlasst sein. In dem Augenblicke, in welchem ein Lichtbogen einsetzt, wird bei seinem vergleichsweise stark herabgesetzten Widerstande fast die gesamte Entladungsenergie aller parallel geschalteten Ozonisatoren auf einen sehr beschränkten Raum konzentriert, das Dielektrikum wird durchbrochen und die Elektroden teilweise zerstört. Daneben tritt als äusserst unangenehme Beigabe selbstverständlich eine ruckweise Abbremsung der Wechselstromgeneratoren ein, die gefährliche Stösse zur Folge hat. Die Konstrukteure schützen sich gegen diese Zufälle durch verschiedene Mittel. Die einen bieten jeder plötzlich auftretenden Ueberspannung einen Ausweg ausserhalb des Apparates in Gestalt einer künstlich den Elektroden des Ozonisators parallel geschalteten Funkenstrecke (Dephlagrator), wie sie ähnlich in der Starkstromtechnik zur Verhütung des Durchschlagens von Hochspannungskabeln in Verwendung stehen (Abraham und Marmier, diese Zeitschr. **6**, 274). Andere bringen einen zwischen rotierenden Elektroden aufgetretenen Lichtbogen durch intermittierende Vergrösserung der Elektrodendistanz zum Abreissen oder blasen ihn durch heftige Luftbewegung aus (s. w. u. Otto). Rasche Luftströmung, die ja auch zur Kühlung der Elektrodenflächen und zur Erhöhung der Ausbeuten unerlässlich erscheint, erschwert überhaupt von vornherein die lokalisierte Funkenbildung. Auch die wohl nicht sehr ökonomische Einschaltung eines geeigneten Widerstandes in den Stromkreis des Ozonisators, welcher die zu gefährlicher Lichtbogenbildung nötige Strommenge unter keinen Umständen hindurchlässt, ist vorgeschlagen worden (Schneller und Wisse, Jahrb. d. Elektrochemie **2**, 122). Am rationellsten scheint es zu sein, die Entladeflächen der Elektroden möglichst gross, das Dielektrikum so dünn und die Spannung so niedrig als möglich zu wählen; je grösser die Elektrodenfläche, um so mehr kann ihre Entfernung unbeschadet der Ausbeute gesteigert und damit die Gefahr des Durchschlagens vermindert werden; die Grenze wird durch die Kosten der Apparatur gezogen.

Die „Naamlooze Genootschap Industrieele Maatschappy „Ozon" erzeugt **Ozon** (D. R.-P. Nr. 120111 vom 23. Oktober 1897) aus Luft derart, dass die Entwickelung von Wärme, sowie die Bildung von Stickstoffverbindungen auf ein Mindestmaass beschränkt wird; beide bedingen bekanntlich eine erhebliche Schädigung der Ausbeute. Als Mittel, welches einen überaus befriedigenden Erfolg gebracht hat, wurde eine derartige Glimmentladung angewandt, dass diese sich kaum sichtbar, „fast scheinlos", vollzieht. Man verteilt zu dem Zwecke die elektrische Energie im Zustande schwacher Spannung über eine gross entwickelte Entladefläche. Die günstigsten Arbeitsbedingungen sind dann vorhanden, wenn der Strom in der primären Spule des Transformators 0,7 bis 0,95 Watt pro 929 qcm (1 Quadratfuss engl.) Elektrode, bezw. Dielektrikum beträgt. Der Sekundärstrom wird auf 3000 Volt hinauftransformiert, und mit dieser Spannung werden Apparate von rund $^1/_2$ Kilowatt Energieverbrauch gespeist, d. h. es werden Ozonisatoren verwandt, die bei 59 bis 66 qm (640 Quadratfuss engl.) dicht mit Spitzen besetzter Elektrodenoberfläche primär 100 Volt und 5 Amp. = 500 Watt, und sekundär 0,13 Amp. bei 3500 Volt konsumieren ($\cos\varphi$?). Die Spannung kann eventuell bis 5000 Volt steigen. Infolge der Herabminderung des Glimmens bis zum fast scheinlosen Vollzuge wird die kalorische Kraft der Entladung auf eine so unbedeutende Grösse herabgesetzt, dass der kühlende Einfluss der die Elektroden bestreichenden Luft hinreicht, schädliche Erwärmung auszuschliessen. Anderseits ist der Bildung von Stickstoffverbindungen vorgebeugt, indem solche nur da entstehen können, wo infolge sehr hoher elektrostatischer Spannungen eine sehr kräftige Ausströmung stattfindet (siehe auch Shenstone und Evans, Jahrb. d. Elektrochemie **5**, 202). Schliesslich ist auch das so gefürchtete Zerspringen der dielektrischen Zwischenscheiben (Glas) ausgeschlossen, so dass dem Apparate eine unbegrenzte Lebensdauer bei ununterbrochener Betriebsdauer erteilt ist. Die Bauart ist nicht von Belang, doch sind solche Apparate vorzuziehen, bei welchen beide Elektroden unter Zwischenschaltung von Glasplatten mit zahllosen Spitzen besetzt sind (Spitzenplatten, Spitzenroste).

Derartig ausgebildete Elektroden hat zuerst Fahrig (D. R.-P. Nr. 56727 und Nr. 61319 von 1890) benutzt. Später hat sie Andreoli bei seinem in dieser Zeitschr. **5**, 121 beschriebenen Ozonisator von neuem vorgeschlagen. Der Inhalt seines englischen Patentes Nr. 1356 von 1900 (**Verbesserungen an den Verfahren zur Herstellung von Ozon**) behandelt zum Teil ein dem eben besprochenen sehr ähnliches Thema. Nicht die Elektroden, sondern die dielektrischen Schichten, die in den Andreolischen Apparaten eine sehr erhebliche Ausdehnung haben, sind es, welche bei der Ozon-



erzeugung in erster Linie in Betracht kommen. Je dünner sie sind, um so rascher und wirkungsvoller erfolgen die elektrostatischen Wechselladungen auf ihrer Oberfläche, und um so günstiger arbeiten die Apparate. Da sich nun bei zu hoher Beanspruchung die Glasplatten leicht erhitzen, dabei leitend werden und schliesslich brechen, muss man versuchen, mit möglichst geringer Spannung auszukommen. Während in anderen Ozonisatoren mit flachen Elektroden bei etwa 10000 und mehr Volt Spannung 20 bis 30 Watt und noch mehr per englischen Quadratfuss Dielektrikumfläche zur Wirkung kommen, werden hier zwischen Spitzenelektroden nur 1 bis 8, höchstens 10 Watt bei viel niedrigerer Spannung (welcher?) zugelassen. Die Ausbeute an Ozon steigt dabei wesentlich, und die sonst bei höheren Spannungen stets drohenden Gefahren treten hier nicht auf; das Dielektrikum, vorteilhaft gutes Fensterglas von 2 bis 4 mm Dicke, kann nicht mehr durchschlagen werden, und die Temperatur bleibt niedrig. Die Spitzenelektroden können vorteilhaft durch Glasplatten ersetzt werden, welche galvanisch mit einer nicht oxydablen Metallschicht — Andreoli will das auch mit Aluminium fertig bringen — überzogen sind. (Dann fallen aber doch die gerühmten Vorzüge der Spitzenroste fort!)

Das sind die positiven Daten, die sich aus Andreolis Angaben herauslesen lassen. Wir warnen vor der Lektüre des Originalpatentes. Man darf sich gewiss nicht darüber wundern, dass Andreoli nach bekannten Mustern eine Patentschrift dazu benutzt, um das Wesentliche seiner Erfindung zu verheimlichen. Es ist aber ungerechtfertigt, wenn er sie missbraucht, um zu verschleiern, dass über gewisse wichtige Dinge, z. B. über die elektrischen Verhältnisse seiner Apparate, bei ihm eine grosse Unklarheit besteht. Er scheint zu glauben, die dem Ozonisator zugeführte Spannung werde um so mehr vermindert, je grösser die Oberfläche der Elektroden ist (?), während bei dem Versuch wahrscheinlich ein starker Spannungsabfall an den Klemmen eines zu hoch belasteten Transformators vorgelegen hat. Es sei übrigens daran erinnert, dass Schneller bereits 1890 auf den Einfluss der Stromdichte in Ozonisatoren hingewiesen hat (vergl. Elecktrochem. Zeitschr. 1, 45). Er giebt aber noch das 30fache des nach dem D. R.-P. Nr. 120111 zulässigen Wertes an.

Yarnold (D. R.-P. Nr. 117563 vom 16. Juli 1899) **Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität**, tadelt es, dass sich bei den bisher benutzten Apparaten zwischen zwei Elektroden nur ein, höchstens zwei Gaskanäle befinden. Solche Anordnungen haben den praktisch wesentlichen Nachteil, dass die Elektrodenfläche im Verhältnis zu dem behandelten Luftvolumen ausserordentlich gross genommen werden muss und die Stromdichte verhältnismässig niedrig ist, dass ferner ein bedeutender Spannungsabfall zwischen den Elektroden und eine Ungleichförmigkeit in der Entladung auftritt. Bei Yarnolds neuem Apparat sollen nun alle diese Nachteile dadurch vermieden werden, dass zwischen je einem Elektrodenpaare *c*, *d* (Querschnitt Fig. 264) eine grössere Anzahl von gegenseitig isolierten, einen Gaskanal zwischen sich lassenden Dielektriken *a* angeordnet ist, so dass diese Gaskanäle *b* mit den Dielektriken zwischen den benachbarten Elektroden abwechseln. Die Trennung der Dielektriken voneinander erfolgt durch Isolierstücke *g*. Mit diesem Apparate können hochgespannte Entladungen bei einem Abstande der Elektroden noch erfolgen, bei dem eine gleich starke Ent-

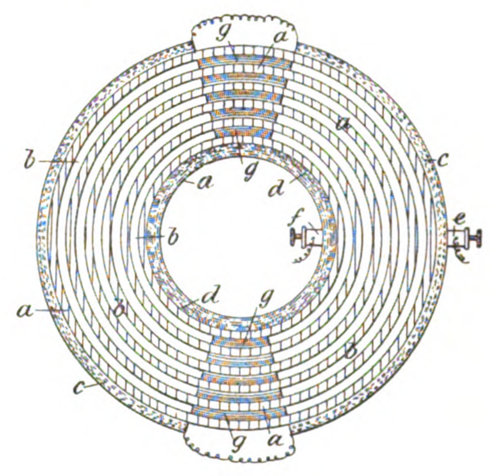


Fig. 264.

ladung mit den bekannten Apparaten nicht zu erzielen ist. — Ein solcher Erfolg ist nur dann erklärlich, wenn, was Yarnold auch andeutet, die alternierend angeordneten Luft- und Dielektrikenschichten stark kondensatorisch wirken (siehe auch oben bei Andreoli). Die Ausbeute und die „Beschaffenheit" des Ozons aus Luft soll eine so gute sein, „dass die chemische Brauchbarkeit des Endproduktes das Anwendungsgebiet des Ozons noch zu erweitern gestattet". — Wenn die dielektrischen Schichten in Ozonapparaten wirklich einen so grossen Einfluss auf die Ausbeute haben, so müsste sich mit den Dielektriken, welche Dr. A. Lampa in Wien vorgeschlagen hat und die sich durch eine ausserordentlich hohe Dielektrizitätskonstante auszeichnen, ein besonders günstiges Resultat erzielen lassen. Man könnte sie für diese Zwecke so herstellen, dass grössere Mengen Graphit oder Eisenpulver, wie sie Lampa geschmolzenem Paraffin beimengt, in den flüssigen Glassatz eingerührt und mit verblasen werden.

Otto beschreibt im D. R.-P. Nr. 120688 vom 12. Dezember 1899 Verbesserungen seiner in dieser Zeitschr. 5, 42 besprochenen **Apparate zur Erzeugung elektrischer Entladungen.** Innerhalb einer geschlossenen Kammer K (siehe den Längsschnitt Fig. 265), deren metallische Wandung E_1 die eine Elektrode bildet, ist eine mit Stahlblechringen S umkleidete Welle drehbar angeordnet. Diese Stahlblechringe, welche die

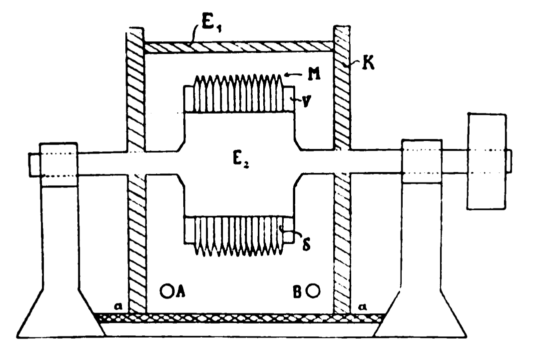


Fig. 265.

andere Elektrode E_2 bilden, sind bei M messerartig abgeschrägt, werden durch Verschraubungen V auf der Welle festgehalten und bilden so mit ihr einen starren, cylinderförmigen Körper. In diesen sind (siehe den Querschnitt Fig. 266) bei RR zwei tiefe, etwas schraubenförmig gewundene Rinnen eingeschnitten. Die Kammer K selbst ist bei $a-a$ der Länge nach aufgeschnitten und wird hier durch ein geeignetes Isolationsmittel (Glas) gegen die Atmosphäre abgeschlossen. Der Apparat funktioniert nun folgendermaassen: Die bei B in die Kammer einströmende und bei A ausströmende Luft wird durch die rasch rotierende, nach Art der bekannten Roots-Gebläse wirkende innere Elektrode E_2 andauernd innig gemischt und in fortwährender rascher Strömung erhalten, was im Interesse der Ausbeute von grosser Wichtigkeit ist (Andreoli, Jahrb. d. Elektrochemie **V**, 351). Wenn nun zwischen den Elektroden irgendwo ein Lichtbogen auftreten sollte, so wird er während der Rotation beim Passieren der Stelle J, also in der Nähe der Stelle, an welcher die metallische Umkleidung der Kammer in den isolierenden Teil $a-a$ übergeht, abgerissen, oder er wird durch die Luftströmung ausgeblasen. Auf diese Weise werden die Uebelstände, welche den früher beschriebenen Ottoschen Apparaten anhaften,

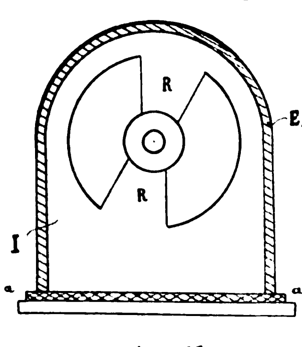


Fig. 266.

z. B. die ruckweisen Stösse während des Betriebes, vermieden. Die Entfernung der Elektroden kann zwischen 10 und 100 mm schwanken, beträgt aber am besten 30 mm. Das entspricht für Stahlblechscheiben von $1\frac{1}{2}$ mm Dicke mit zweiseitiger Schrägfläche von 10 mm Breite bei normalem Arbeiten einer Spannung von etwa 25000 Volt. Die Scheiben sind dabei von heftig auftretenden, veilchenblauen Funken umgeben. Die Apparate — gewöhnlich werden zwei hintereinander geschaltet — sollen vortreffliche Ausbeuten liefern und erwärmen sich angeblich während des Betriebes nicht.

Elworthys **Apparat zur Herstellung von Ozon** (D. R.-P. Nr. 120173 vom 8. Juni 1900) besteht aus einem zweikammerigen Gefässe (Fig. 267), durch dessen Scheidewand S Rohre R aus dielektrischem Materiale hindurchführen. Diese umschliessen metallische, an den einen Pol einer Elektrizitätsquelle angeschlossene Stäbe E_1, und sind aussen von einer die andere Elektrode bildenden, aus Draht gewickelten Spirale E_2 oder einem Drahtgewebe umgeben. Zwischen jeder der Elektroden und der Rohrwandung bleibt ein genügend grosser Luftzwischenraum. Die Luft wird aus der oberen Kammer bei e eingeführt, strömt in dem engen Raume zwischen E_1 und Rohr, in welchem eine teilweise Ozonisierung eintritt, ziemlich rasch, und tritt bei a in die grössere untere Kammer aus. In dieser ist die Luft zwar nur auf einem kleinen Raume der stillen Entladung ausgesetzt; trotzdem soll die Ozonisation vollständig (?) werden, da bei der hier ausserordentlich verlangsamten Luftbewegung alle Teile des Gasgemenges Zeit haben, mit dem Ozonisationsherde in Berührung zu treten. Bedingung ist, dass keine der Elektroden die Rohrwandung berühre. Zu dem Zwecke ist die innere Elektrode zwischen anderweitig befestigten Kappen K eingeklemmt; die äussere E_2 wird nötigenfalls stellenweise durch kleine Stücke dielektrischen Materials in gehöriger Entfernung von R gehalten. Als Rohrmaterial kommt wohl nur Glas in Betracht; Vulkanit, welchen Elworthy ebenfalls vorschlägt, ist wegen seines, wenn auch nur sehr geringen, Wassergehaltes zu verwerfen, der die Ausbeuten ganz enorm herunterdrückt (siehe z. B. Shenstone und Evans a. a. O.).

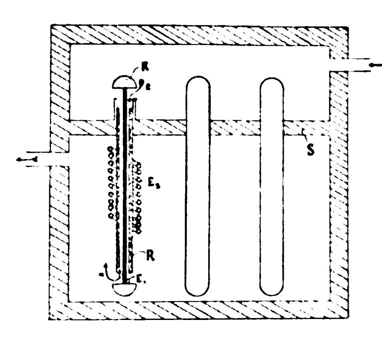


Fig. 267.

Konstruktiv recht hübsch erdacht ist Lampreys **Ozonisator** (amerikanisches Patent Nr. 648764 von 1900, im wesentlichen mit dem englischen Patent Nr. 11810 von 1894 desselben Verfassers in Uebereinstimmung). Der Ozonisationsherd ist plattenförmig (Fig. 268). Die eine Elektrode E_1 ist zwischen Glasplatten eingeklemmt, die andere wird aus Metallscheiben oder -Kugeln M gebildet, welche abwechselnd mit erheblich grösseren Glaskugeln G auf Drähte E_2 perlenschnurartig aufgereiht sind. So bleibt zwischen den Metallkugeln und der Glasfläche ein genügend grosser Entladeraum. Auch eine röhrenförmige Anordnung wird (in dem englischen Patente) vorgeschlagen. Sie ist aus dem Querschnitt (Fig. 269) ohne weiteres verständlich. Die Perlenschnur wird spiralförmig um das Rohr herumgewunden. Bemerkenswert ist der Umstand, dass bei der Lampreyschen Anordnung die einzelnen Glieder, die natürlich wieder in grösserer Zahl in einer Kammer vereinigt werden, sehr leicht und mit geringen Kosten auswechselbar sind; dagegen bleibt die Elektrodenfläche vergleichsweise beschränkt.

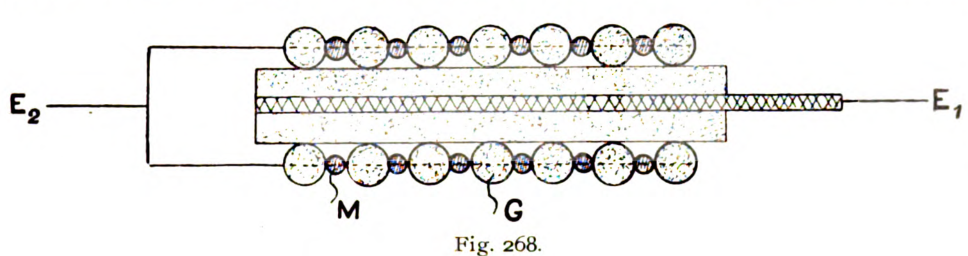


Fig. 268.

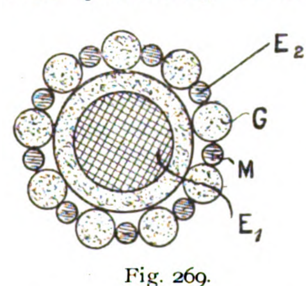
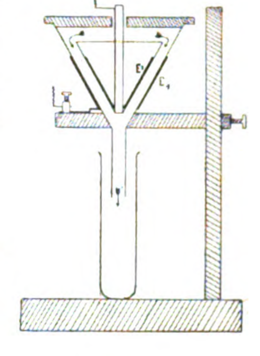


Fig. 269.

Recht brauchbar für Versuchszwecke, aber wohl kaum in der Praxis verwendbar, ist die von Strong (englisches Patent Nr. 15467 von 1900) empfohlene **Verbesserung an Verfahren und Apparaten zur Herstellung und zum Sammeln von Ozon**. Er benutzt das höhere spezifische Gewicht ozonisierter Luft gegenüber dem der Atmosphäre, um ein dauerndes, selbstthätiges Abströmen der ersteren aus seinem Apparate herbeizuführen. Die Fig. 270 zeigt das Prinzip seiner Konstruktion. Von zwei bis auf geringe Entfernung ineinander geschobenen Glastrichtern ist der eine aussen, der andere innen mit den die Elektroden bildenden Metallblechen E_1 und E_2 belegt. Die ozonisierte Luft fliesst durch die eigene Schwere nach unten ab und kann in einem untergestellten Gefäss durch geeignete Flüssigkeiten zur Weiterverwendung absorbiert oder dort direkt zu chemischen Reaktionen verwandt werden. — In diesem Apparate ist jedenfalls nur ein sehr schwacher Grad der Ozonisation zulässig, da andernfalls durch die Wärme-Energie der Entladungen die Temperatur so hoch ansteigen wird, dass ein Abströmen nicht mehr stattfinden kann.


Fig. 270.

Was die Erzeugung von Ozon mittels **Hochfrequenzströmen** anbelangt, so sei an folgendes erinnert:

E. Wiedemann und G. C. Schmidt haben (Ann. d. Physik u. Chemie **13**, 924 [1894]) festgestellt, dass Schwingungen von bestimmter Periode bei der Bildung von Ozon wirksamer sind, als unregelmässige. Fröhlich hat (diese Zeitschr. **1**, 38) ausgesprochen, dass die Ausbeute bei steigender Wechselzahl bis zu einem Maximum zu, dann aber wieder abnehme. Nach Nernst sind diejenigen Wechselzahlen am geeignetsten, die der Schwingungszahl des blauen Lichtes entsprechen; er bezweifelt aber die praktische Ausführbarkeit eines darauf begründeten Verfahrens. Patentiert ist die Verwendung von Hochfrequenzströmen zur Ozonerzeugung Otto (englisches Patent Nr. 5195 von 1896) und Tesla (Jahrb. d. Elektrochemie 1896, 203). Auch Yarnold arbeitet mit solchen (ebenda **5**, 351) und ebenso Verley, dessen Verfahren in dieser Zeitschr. **6**, 490 beschrieben ist. Dass sich auf diesem Wege günstige Resultate erzielen lassen, wird übrigens bestritten (vergl. Haber, Grundriss 548). Es sei im Zusammenhange damit gestattet, darauf hinzuweisen, dass in letzter Zeit ein sehr einfaches Verfahren zur Erzeugung von niedrig gespannten Hochfrequenzströmen von erheblicher Intensität angegeben worden ist, welches sich möglicherweise zur Ozonerzeugung mit Vorteil wird verwenden lassen (Peukert, Elektrotechnische Zeitschr. 467 [1901]).

Die industrielle Anwendung des Ozons macht grosse Fortschritte (vergl. Haber, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, Heft 8 und 9). Der Firma Siemens & Halske, welche seit langer Zeit für die Wassersterilisation durch Ozon mit Erfolg thätig ist, ist ein Verfahren zur **Wasserreinigung durch vereinte Wirkung von Ozon und**

Eisen patentiert worden. (Siemens Brothers englisches Patent Nr. 16066 von 1899.) Die gleichzeitige Einwirkung von Eisen und Luft auf Wasser hat nur dann gute Resultate ergeben, wenn nichts als eine Entfärbung beabsichtigt war. Eine Verminderung der gelösten organischen Substanzen und Bakterien kann so nicht erzielt werden. Dasselbe haben Versuche von Piefker und Vallin ergeben. Auch Ozon allein ist nicht wirksam genug, wohl aber in Gemeinschaft mit Eisen oder vielen Eisenverbindungen.

Beispiel: Von einer unreinen und trüben Farblösung verbrauchten drei gleiche Teile nach 6 Minuten andauernder Behandlung mit 2,4 mg Ozon allein 125 ccm $^1/_{10}$ Permanganat, nach 6 Minuten mit Luft und Eisen 104 ccm, und nach 6 Minuten mit 2,4 mg Ozon und Eisen 80 ccm $^1/_{10}$ Permanganatlösung per 100 ccm Flüssigkeit.

Wenn man nach Otto (engl. Patent Nr. 4676 von 1900) **Ozon auf Petroleum** einwirken lässt, so erhält man ein sehr stark oxydierend wirkendes, dunkel gefärbtes Produkt, das vielfacher Anwendung fähig ist, z. B. zur Vertilgung der Parasiten des Weinstockes und anderer Pflanzen, zum Bleichen, Desinfizieren, zur Behandlung mancher Hautkrankheiten. — Vielleicht kann man, wie s. Z. mit Calciumcarbid, auch alle sozialen Uebel damit heilen. — As_4O_6 wird zu As_2O_5 oxydiert, aus KJ wird J abgeschieden. Vaseline und Mineralöle lösen (siehe Haber, Grundriss 567) nach früheren Angaben kein Ozon. Ottos Resultate stehen damit scheinbar in Widerspruch. Er wird aber wohl aufgeklärt, wenn man bedenkt, dass das Petroleum aus Kohlenwasserstoffen der Grenzreihe sich gegen Ozon ganz anders verhalten muss als das kaukasische Erdöl, welches bekanntlich aus Naphthenen besteht.

Ramage will (Amer. Pat. Nr. 672743 von 1901) **animalische, vegetabilische und andere nicht trocknende Oele derart in trocknende verwandeln,** dass er ihnen kleine Mengen von Sauerstoffüberträgern, z. B. Platinmohr, zusetzt und dann unter Erhitzung Ozon hindurchleitet. — Es ist sehr zweifelhaft, ob die katalytische Wirkung von Platinmohr unter Oelen erhalten bleibt.

Von grösstem Interesse ist das **Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Ozon** von Fr. Bayer & Cie, Elberfeld (D. R.-P. Nr. 118232 vom 27. Februar 1900). Bei der bisher gebräuchlichen Darstellung von Permanganat durch Einleiten von Kohlensäure in eine Manganatlösung geht ein Drittel des bei der Manganatschmelze in Reaktion getretenen Braunsteins für die Permanganaterzeugung verloren:

$$3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + 2K_2CO_3 + MnO_2.$$

Bei dem von Städler vorgeschlagenen Verfahren:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + 2KMnO_4$$

geht das wertvolle Kali in nur umständlich wieder in KOH umzusetzendes KCl über. Auch das elektrolytische Verfahren von Scheering (D. R.-P. Nr. 28742 von 1884) bietet gewisse Schwierigkeiten (die elektrolytische Darstellung von Permanganat hat aber inzwischen doch Eingang in die Praxis gefunden). Es wurde nun ermittelt, dass jegliche, auch konzentrierte, stark alkalische Manganatlauge beim Durchleiten von ozonisierter Luft ohne Braunsteinbildung glatt zu Permanganat umgesetzt wird. Die Permanganatbildung durch Einwirkung von gewöhnlichem Sauerstoff auf Manganat, wie sie Fremy beobachtet hat (Encyklop. chim. **3**, 81 [1886]) kommt wegen ihrer Langsamkeit praktisch nicht in Betracht. — Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$2K_2MnO_4 + O = 2KMnO_4 + K_2O.$$

Das gebildete Permanganat fällt infolge seiner Schwerlöslichkeit in der alkalischen Lauge unmittelbar krystallinisch aus, und die Lauge kann nach dem Abfiltrieren der Krystalle durch einfaches Eindampfen konzentriert und von neuem zum Schmelzen mit Braunstein benutzt werden. Das Verfahren bedeutet auch schon deshalb einen sehr erheblichen Fortschritt, weil es gestattet, weit konzentriertere Manganatlaugen zu verwenden, als es die Bildung der Nebensalze bei den früheren Verfahren zulässt. Die Grenze bezüglich der Konzentration liegt, wenn man unmittelbar reines Permanganat erzeugen will, nur in der Filtrierfähigkeit der rohen Manganatlaugen, deren Braunsteingehalt, vom Lösen der nicht völlig umgesetzten Schmelze stammend, dann durch Filtration entfernt werden muss.

Beispiel: 250 kg K_2MnO_4 in 1000 Liter Wasser. Bei etwa 40° wird ein CO_2-freier ozonhaltiger Luftstrom so lange eingeleitet, bis die grüne Farbe der Lösung in eine rote übergegangen ist und ein Tropfen, auf Fliesspapier gebracht, keinen grünen Auslauf mehr giebt. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisierte Permanganat abgeschleudert. — Dieses sehr elegante Verfahren erinnert an die Untersuchung der Einwirkung von Ozon auf Manganoxydul- und andere Salze von Maquenne (Ber. **15**, 1076) und Mailfert (ebenda 1185).

Ueber die **Einwirkung des Ozons auf schwefelhaltige Körper und auf Schwefel** liegt eine kurze Mitteilung von Weyl vor (Chem. Zeitung 1901, 292). —y.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber den Einfluss von Anodenkohlen auf die Vorgänge bei der Alkali-Elektrolyse. F. Foerster (Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 647—652 [1901]). Auf diesen interessanten Vortrag vor der Dresdener Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker sei nur kurz hingewiesen, da die zu Grunde liegenden Arbeiten seiner Zeit ausführlich in dieser Zeitschrift erscheinen werden. Der Gegenstand ist eine Methode, um ein zahlenmässiges Urteil über die Güte von Anodenkohlen, speziell für Alkalichlorid-Elektrolyse, zu gewinnen. Der Angriff auf die Kohlen äussert sich zwiefach, einerseits in Oxydation, anderseits in mechanischem Zerfall. Letzterer geht mit jener parallel. Die Oxydation, d. h. der durch sie herbeigeführte Stromverlust, wurde durch Serienschaltung eines Voltameters und einer Elektrolysierzelle mit Kohlenanode festgestellt. Ueber die Ergebnisse giebt die folgende Tabelle Auskunft:

Nummer der Kohle	Kennzeichnung der Kohle	Porenvolumen in Prozenten des Gesamtvolumens	Aschengehalt in Prozenten	Verhalten bei der Chlornatrium-Elektrolyse: ohne Diaphragma: Anteil der anodischen Stromarbeit benutzt zur Erzeugung v. aktivem Sauerstoff %	Zerstörung d. Anodenkohlen %	Nach Behandl. mit 370 Amp.-St. bei 60° war der Gewichtsverlust durch Oxydation g	durch Abfall g	mit Diaphragma: Die Elektrolyse bei 18° giebt im Anodengase nach 5 Stunden % CO_2	nach 5 Stunden % O_2	nach 23 Stunden % CO_2	nach 23 Stunden % O_2	Gewichtsverlust auf 100 Amp.-St. bei 18° g
1	Graphit der Acheson-Gesellschaft, Niagara-Falls	22,9	0,8	69	7,5	—	—	—	—	—	—	—
2	Graphit von Le Carbone, Paris	23,2	3,0	54	16	—	—	—	—	—	—	—
3	Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	63	12	7,3	3,7	—	—	—	—	—
4	Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	52	24	10,4	3,4	1,7	4,1	5,4	11,1	2,45
5	Retortenkohle, weniger dicht	18,3	0,8	—	—	—	—	1,5	4,4	5,3	12,7	5,95
6	Künstliche Anodenkohle, weich, vom Haas-Oettelschen Bleichapparat	22,2	1,8	61	20	—	—	—	—	—	—	—
7	Künstl. Anodenkohle (Kronenkohle von Conradty), sehr feinkörnig	21,1	2,3	56	27	13,0	10,6	1,6	1,3	7,0	8,7	3,72
8	Künstl. Anodenkohle, äusserst hart	—	6,1	45	31	—	—	—	—	—	—	—
9	Künstliche Anodenkohle, sehr hart, von Dr. Lessing	22.5	1,1	46	37	16,0	5,0	—	—	—	—	—
10	Künstliche Anodenkohle, weich und leicht bearbeitbar	27,8	4,2	44	41	16,1	32,5	2,9	1,0	13,6	3,7	18,8

Die Graphitkohlen zeigen sich danach erheblich überlegen den amorphen Kohlen. Auch die Porosität ist von Bedeutung, und mit ihr wächst die Zerstörung der Kohlenanode. Nähere Einzelheiten mögen der ausführlichen Mitteilung in unseren Spalten vorbehalten bleiben. R. A.

Ueber drahtlose Telegraphie, Elektrot. Zeitschrift 12 (1901); **Ueber rationelle Senderanordnungen für drahtlose Telegraphie.** Phys. Zeitschr. 2, 373—374. Von F. Braun. Separatabdruck vom Verf. Ein Hinweis auf diese Arbeiten muss genügen. H. D.

METALLE.

Electrical World and Engineer **37**, 186 und 187 (1901) bringt eine kurze Beschreibung der **Elektrolytischen Anlage** (Kupferraffination) **Anaconda.** Die Erze werden in Butte gefördert, 45 km von Anaconda. Die Anoden, wie sie aus dem Schmelzofen kommen, sind schon sehr rein, bis 99,6% *Cu*, so dass nur 0,4 bis 1% Verunreinigungen durch den Raffinationsprozess zu entfernen sind. Die Fabrik hat 1400 Zellen in einer Anzahl einstöckiger Gebäude untergebracht. Laufkrähne besorgen die Entfernung der fertigen Kathoden und das Einsetzen der Anoden. Die Zellen sind 1,5 lang, 2,5 m breit und etwa 1 m tief. Der Strom ist 4000 Amp., 200 Zellen sind in Serie geschaltet. Jede Zellenreihe erfordert etwa 3 bis 10 Volt, so dass unter Einschluss der Verluste in den Zuleitungen die Spannung an der Maschine 65 Volt beträgt. Die Zuleitungen bestehen aus 5 cm starken Kupferbügeln, deren Anordnung die Fig. 271, von oben gesehen, zeigt. Die Elektroden hängen an Bügeln auf diesen Stäben. Jede Zelle enthält 4000 Liter Kupfersulfatlösung, sowie 19 Sätze Anodenplatten und 20 Sätze Kathodenplatten. Das Gewicht der frischen Anodenplatten beträgt



etwa 4000 kg. Natürlich können sie nicht ganz aufgebraucht werden, der Rest geht zurück in den Schmelzofen. Die Anodenstromdichte ist 130 Amp/qm, d. h. sehr niedrig, da man in anderen Werken, wo die Kraft teurer ist, bis zu 400 Amp/qm anwendet. Da die Platten nur 5 ccm voneinander entfernt sind, muss häufig auf Kurzschluss kontrolliert werden, was durch Messung der Spannung geschieht. Das in den Platten vorhandene Silber und Gold fällt quantitativ als Schlamm auf den Böden, da es bei

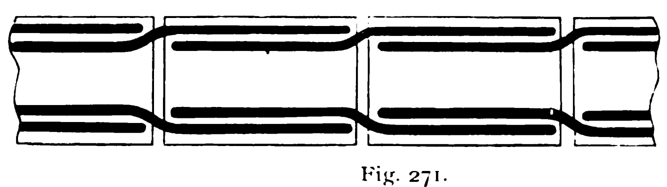


Fig. 271.

dieser geringen Anodenstromdichte nicht gelöst wird. Die Lösung fliesst durch ein Ueberflussrohr ab in andere Behälter, wo sie erwärmt wird, und wird von dort wieder in die Zellen gepumpt. Die Dichten der Lösungen werden sorgfältig überwacht. Interessant ist die Darstellung der Kathodenplatten. Eine Kupferplatte wird mit einer Mischung von Graphit und Paraffin bestrichen, und als Kathode 24 Stunden in ein Bad gehängt. Der so entstehende Ueberzug löst sich leicht ab und wird dann als Kathode zur Aufnahme des Kupfers in die Zellen gehängt. H. D.

GALVANOTECHNIK.

Um die **Haftbarkeit galvanischer Niederschläge zu erhöhen, welche zur Verzierung nicht leitender Gegenstände** auf diesen erzeugt werden, verfährt Eppler (Engl. Patent Nr. 25594 von 1899) folgendermaassen:

Entsprechend dem Muster der gewünschten Verzierung werden in der Oberfläche des Gegenstandes Vertiefungen durch Schleifen oder Aetzen, am vorteilhaftesten aber mit aufgelegter Patrone durch ein Sandstrahlgebläse erzeugt, welches Verfahren vor den anderen Methoden den Vorzug hat, dass die Vertiefungen scharf begrenzte Ränder haben und an allen Stellen ganz gleichmässig tief ausfallen. Die Ränder werden dann so unterschnitten, dass der Querschnitt der Vertiefung paralleltrapezförmig ausfällt. Zu grösserer Sicherheit werden noch Metallstifte aus gleichem, oder — wenn es sich um Verzierung der Oberfläche mit edlen Metallen handelt — aus minderwertigerem Material, als der galvanische Prozess es liefern soll, in Löcher am Boden der Vertiefungen eingedrückt, die dann wie Klammern wirken und das Festhaften des niedergeschlagenen Metallstreifens erhöhen. Lässt man solche Stifte weit genug hervortreten (Fig. 272), so tragen sie nach dem Abschleifen des Niederschlages zur Verzierung des Gegenstandes wesentlich bei. Die Flächen der Vertiefungen werden am besten durch Einreiben mit einem weichen Metall, z. B. Zinn (Aluminium, das Eppler ebenfalls vorschlägt, ist nicht verwendbar), leitend gemacht, und ferner werden in sie Drahtnetze oder Drahtstücke, die mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden sind, eingelegt, um den Niederschlag, der mit ihnen verwächst, zu zwingen, die Höhlungen überall gleichmässig auszufüllen (Fig 273). Die Befestigung der Drähte kann so erfolgen, wie Fig. 274 zeigt; der Gegenstand wird am Boden der Vertiefungen durchbohrt und der Draht ganz hindurchgezogen. Man kann auch vor dem Einbringen in die galvanischen Bäder beliebige, gut profilierte Materialien (Emaille, Perlmutter u. s. w.) in den Vertiefungen befestigen, sie von Metall umwachsen lassen und auf diese Weise hübsche Effekte erzielen (Fig. 275).

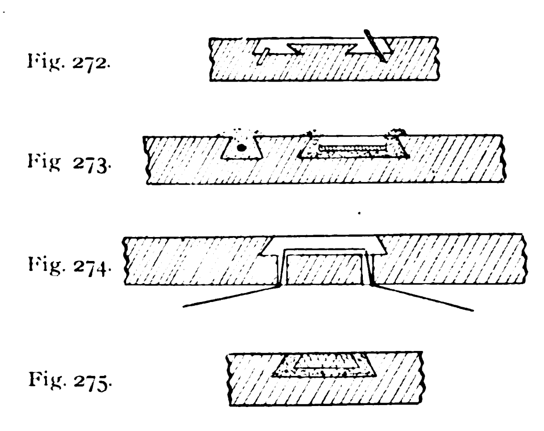


Fig. 272. Fig. 273. Fig. 274. Fig. 275.

Die Niederschläge werden gewiss sehr schön festhaften, und durch die geschickte Anordnung der Drähte wird auch eine sehr gleichförmige Stromverteilung erzielt. Es wird aber bei gewissen Fonds, z. B. bei Granit, Syenit und Marmor, welche Eppler ebenfalls nach seinem Verfahren intarsieren will, erforderlich sein, die ganze Oberfläche des Stückes, also auch die der Vertiefungen, durch Auftragen eines geeigneten Materiales erst sorgfältig gegen das Eindringen der Metallsalze aus den galvanischen Bädern zu schützen, welche, wie z. B. Silber- oder Kupfersalze, bekanntlich Marmor u. s. w. sehr bald schwarz färben. Diese Schutzschicht kann dann nur auf dem gewöhnlichen Wege durch Einreiben mit Graphit oder Bronzepulver leitend gemacht werden. —y.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Bekanntlich ist eine Hauptschwierigkeit bei elektrolytischen Oxydationsversuchen mit organischen Stoffen der Mangel an geeigneten

Lösungsmitteln. Wenn als solches Alkohol, also eine selbst sehr leicht oxydierbare Substanz, gewählt wird, wie dies schon mehrfach geschehen ist, so können die Ergebnisse nur ganz untergeordneten Wert besitzen. K. Puls (Chem.-Ztg. **25**, 263 [1901]) hat in **alkoholischer Schwefelsäure gelöstes Toluol** $C_6H_5 \cdot CH_3$ der elektrolytischen Oxydation unterworfen unter Verwendung eines Diaphragmas und einer Platinanode; es entstanden Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$, Benzoësäurethylester $C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$, Benzoësäure $C_6H_5 \cdot COOH$ und als Hauptprodukt *p*-Sulfobenzoësäure $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH\ (1) \\ SO_3H\ (4) \end{matrix}$. E.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 20. Mai 1901:

Haag, Halensee bei Berlin, Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. T. 6348 vom 5. 4. 99. Kl. 40a.

Am 23. Mai 1901:

Nordsieck, Elberfeld, Verfahren zur Herstellung von Kontaktsubstanzen. N. 4854 vom 28. 7. 99. Kl. 12g.

Raynaud, Spy & Pierron, Jette-Saint-Pierre, Belgien, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. R. 17285 vom 15. 5. 00. Kl. 12i.

Konstruktionswerke elektrischer Apparate, System Bertram, G. m. b. H., Frankfurt a. M., Zellenschalter. K. 20930 vom 7. 3. 01. Kl. 21c.

Drake & Nernst Electric Light Limited, Westminster, London, Fassung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. D. 11127 vom 26. 11. 00. Kl. 21f.

Gebrüder Ruhstrat, Göttingen, Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. R. 14512 vom 26. 7. 00. Kl. 21g.

— Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher; Zus. zur Anm. R. 14512. R. 14935 vom 10. 10. 00. Kl. 21g.

Siemens & Halske, Berlin, Elektrolyt für Aluminium-Flüssigkeitskondensatoren oder Gleichrichter. S. 14432 vom 4. 1. 01. Kl. 21g.

Taquet, Argenteuil, Frankr., Verfahren zur Verarbeitung von Zinksulfatlaugen. T. 7303 vom 5. 1. 01. Kl. 40a.

Am 28. Mai 1901:

Gesellsch. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., G. m. b. H., Köln a. Rh., Verfahren und Ofen zum elektrischen Schmelzen und Läutern von Glas. G. 14606 vom 27. 6. 00. Kl. 32a.

Frl. Hoepfner, Berlin, Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelerzen. H. 16040 vom 29. 4. 95. Kl. 40a.

Dillan, Berlin, Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit ozonierter Luft oder anderen ozonhaltigen Gasgemischen. S. 12698 vom 27. 7. 99. Kl. 85a.

Am 30. Mai 1901:

Dr. Friedlaender, Zaborze, O.-Schl., Verfahren zur Darstellung und Konzentration von Schwefelsäure. F. 12071 vom 21. 7. 99. Kl. 12i.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid. D. 10974 vom 15. 9. 00. Kl. 12k.

Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, A.-G., Verfahren zur Gewinnung von Cyanid aus cyanhaltigen Massen der synthetischen Cyaniddarstellung. St. 6420 vom 30. 4. 00. Kl. 12k.

Am 3. Juni 1901:

A.-G. für Zink-Industrie vorm. Grillo, Oberhausen, Rheinland, und Dr. Schroeder, Düsseldorf, Apparat zur Darstellung von Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäure-Anhydrid nach dem Kontaktverfahren. A. 7399 vom 14. 9. 00. Kl. 12i.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege. F. 13040 vom 21. 6. 00. Kl. 12q.

Am 6. Juni 1901:

Dr. Bein, Berlin, Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen. B. 23902 vom 12. 12. 98. Kl. 12l.

Am 10. Juni 1901:

Bühne, Freiburg, Breisgau, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. B. 27569 vom 27. 8. 00. Kl. 21b.

Am 13. Juni 1901:

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz, Bettenhausen bei Cassel, Verfahren zur Darstellung von festem Ammoniak. K. 19993 vom 20. 8. 00. Kl. 12k.

Griner, Paris, Verfahren zur Darstellung von Pergament mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. G. 14632 vom 4. 7. 00. Kl. 12n.

Haag, Halensee, Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneter trichterförmiger Zersetzungszelle. H. 24475 vom 5. 4. 99. Kl. 40a.

Am 17. Juni 1901:

Potut, Paris, Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure; Zus. z. Anm. P. 11380. P. 12208 vom 13. 11. 00. Kl. 12i.

Patenterteilungen.

Erteilt am 20. Mai 1901:

Dr. Briegleb, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid unter Erhitzung der Kontaktkörper. Nr. 121906 vom 25. 1. 00 ab. Kl. 12i.

Schollmeyer, Dessau, Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes. Nr. 121931 vom 3. 3. 00 ab. Kl. 12l.

Cohu, Paris, und Geisenberger, Chene-Bourg, Schweiz, Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aetzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. Nr. 121932 vom 4. 4. 00 ab. Kl. 12l.

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. Nr. 121899 vom 24. 11. 99 ab. Kl. 12q.



Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen; Zus. z. Pat. Nr. 121899. Nr. 121900 vom 1. 12. 99 ab. Kl. 12q.

Löb, Bonn, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen; Zus. z. Pat. Nr. 116467. Nr. 122046 vom 16. 11. 00 ab. Kl. 12q.

Rosendorff, Berlin, Galvanisches Element mit einer Kohlenelektrode und einer diese cylinderförmig umgebenden Zinkelektrode. Nr. 121933 vom 10. 8. 98 ab. Kl. 21 b.

Am 28. Mai 1901:

Dr. Rathenau, Berlin, Verfahren zur Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferrosilicium oder anderen Siliciummetall-Verbindungen. Nr. 122266 vom 20. 3. 00 ab. Kl. 12i.

Kessler, Clermont-Ferrand, Frankr., Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung hochkonzentrierter Schwefelsäure. Nr. 122267 vom 9. 9. 00 ab. Kl. 12i.

Besemfelder, Charlottenburg, Verfahren zur Ueberführung ammoniakhaltiger Gasgemenge in Cyanverbindungen. Nr. 122144 vom 29. 9. 00 ab. Kl. 12k.

Kjaer, Zehdenick, Schutzhülle aus Torf für Sammlerelektroden. Nr. 122146 vom 21. 9. 99 ab. Kl. 21 b.

Stoll, Dresden, Elektrischer Sammler, in welchem die Elektroden elastisch aufgehängt sind. Nr. 122147 vom 25. 10. 00 ab. Kl. 21 b.

Marino, Brüssel, Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten voneinander getrennten Elektroden; Zusatz zu Patent Nr. 121340. Nr. 122148 vom 14. 7. 00 ab. Kl. 21 b.

Lingenhöl, Göppingen, Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden für galvanische Primär- und Sekundärelemente. Nr. 122269 vom 29. 6. 00 ab. Kl. 21 b.

Turnikoff und Graf v. Nesselrode, Maratow, Russl., Regenerierbares Zink-Kohle-Element. Nr. 122270 vom 22. 9. 00. Kl. 21 b.

Baermann, Berlin, Verfahren zur Gewinnung des Zuckers in Krystallform aus unreinen Sirupen der Rohzuckerfabrikation oder Zuckerraffination. Nr. 122123 vom 6. 3. 00 ab. Kl. 89d.

Dr. Bueb, Dessau, Verfahren zur Gewinnung von Cyanid aus Gasen der trockenen Destillation. Nr. 122280 vom 13. 5. 00 ab. Kl. 26d.

Am 3. Juni 1901:

Halvorsen, Löveid bei Skien, Norw., Verfahren zur Gewinnung von Gold aus goldhaltigem Sand vermittelst einer Flüssigkeit von mittlerem spezifischen Gewicht. Nr. 122355 vom 5. 5. 00 ab. Kl. 1a.

Worsnop, Halifax, Engl., Verfahren, Calciumcarbid gegen die Feuchtigkeit der Luft unempfindlich zu machen. Nr. 122361 vom 15. 7. 00 ab. Kl. 26b.

Am 10. Juni 1901:

Goldstein, Berlin, Positive Polelektrode für elektrische Sammler. Nr. 122490 vom 26. 6. 00 ab. Kl. 21 b.

Boehm, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für Glühlampen aus Leitern zweiter Klasse. Nr. 122578 vom 13. 9 99 ab. Kl. 21 f.

Am 17. Juni 1901:

Mascow, Rixdorf, Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigen Rohmaterialien. Nr. 122825 vom 13. 6. 00 ab. Kl. 12k.

Dr. Myers, Hoorn, Holland, Sammlerelektrode. Nr. 122880 vom 13. 6. 99 ab. Kl. 21 b.

Baermann, Berlin, Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Saft aus Zuckerrüben, Zuckerrohr oder anderen zuckerhaltigen Pflanzen durch Diffusion; Zus. z. Pat. Nr. 122671. Nr. 122881 vom 14. 9. 99 ab. Kl. 89c.

Am 24. Juni 1901:

Potut, Paris, Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure. Nr. 122920 vom 6. 3 00. Kl. 12i.

Chemische Fabrik v. Heyden, A.-G., Radebeul bei Dresden, Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden und Anhydriden. Nr. 123052 vom 29. 8. 00 ab. Kl. 120.

Hirschmann, Berlin, Elektrolytischer Stromunterbrecher. Nr. 123139 vom 13. 8. 99 ab. Kl. 21 g.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 367. Krüger, jetzt: Charlottenburg, Bismarckstrasse 23a, I.

„ 694. Demmering, jetzt: Leipzig-Neustadt, Einertstrasse 2.

„ 706. Möller, jetzt: Hamburg, Anscharplatz 5, I.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 56. 25. Juli 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION DES *o*-NITROANTHRACHINON IN ALKALISCHER UND DES 1,5- UND DES α-DINITROANTHRACHINON IN SAURER LÖSUNG.

Von *Joh. Möller.*



Vor kurzem[1]) habe ich gezeigt, wie sich *o*-Nitroanthrachinon durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung leicht und in guter Ausbeute in *o*-Amidoanthrachinon überführen lässt. Ich lasse jetzt das Ergebnis einiger Versuche über die elektrolytische Reduktion dieses Körpers in schwach alkalischer, sowie des 1,5- und des α-Dinitroanthrachinon in saurer Lösung folgen.

Elektrolytische Reduktion des *o*-Nitroanthrachinon in schwach alkalischer Lösung.

Betreffs der Darstellung grösserer Mengen von *o*-Nitroanthrachinon bemerke ich an dieser Stelle, dass die von mir früher angewandte Methode nach Römer[2]) nicht empfehlenswert ist, da die Trennung des Mononitrokörpers vom Dinitrokörper durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol stets mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Man erhält infolgedessen auch nur eine geringe Menge an reinem *o*-Nitroanthrachinon. Böttcher und Petersen[3]) geben die Darstellungsweise eines Mononitroanthrachinon an, welches sie α-Nitroanthrachinon nennen. Nach Gräbe und Blumenfeld[4]) ist dieses identisch mit dem von Römer erhaltenen *o*-Nitroanthrachinon. Die Darstellungsweise des letzteren nach Böttcher und Petersen ist besonders in ihrer Abänderung von Perlin[5]) sehr bequem und liefert gute Ausbeuten. Man trägt 50 g Anthrachinon in die zehnfache Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 ein und erhält zwei Stunden im Sieden, wobei fast alles Anthrachinon in Lösung geht. Nach dem Verdünnen mit Wasser werden die ausgeschiedenen Flocken abgesogen und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

Bei der elektrolytischen Reduktion des *o*-Nitroanthrachinon in schwach alkalischer Lösung verfuhr ich derart, dass ich je 1 g des Nitrokörpers in 300 g Alkohol unter Zusatz von 10 g Natriumacetat[1]) in der Wärme auflöste und als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung eines Diaphragma und eines Nickeldrahtnetzes mit $E = 6-7$ Volt und Dqdm = 0,9 Amp. der Elektrolyse unterwarf. Als Anodenflüssigkeit im Diaphragma wurde Sodalösung (1 : 10) und eine Platinelektrode verwandt, ferner bei Siedetemperatur des Alkohols gearbeitet. Das Ergebnis war dasselbe wie bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung, mit dem Unterschiede, dass der farbstoffartige, in Natronlauge mit violetter Farbe lösliche Körper nicht entstand. Als fassbares Produkt trat auch hier nur das *o*-Amidoanthrachinon auf. Zuweilen konnte ich zu Anfang der Elektrolyse eine momentane Grünfärbung der Flüssigkeit an der Kathode beobachten, dieselbe verschwindet jedoch ebenso schnell wieder und geht in Rot über. Diese Grünfärbung rührt wohl von intermediär auftretendem *o*-Hydroxylaminanthrachinon her, dasselbe geht jedoch durch weitere Reduktion sehr leicht in das Amidoanthrachinon über, wie auch Gattermann und Schmidt[2]) bei der Darstellung des Hydroxylaminderivates aus dem Nitrokörper mittels Zinnoxydulnatron beobachteten. Infolgedessen gelingt es auch nicht, bei der elektrolytischen Reduktion unter den vorstehenden Bedingungen das *o*-Hydroxylaminanthrachinon zu isolieren.

Das intermediäre Auftreten desselben suchte ich daher so zu beweisen, dass ich es mit Benzaldehyd im Entstehungszustande zu kon-

1) Diese Zeitschr. **7**, 741.

2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 1788.

3) Liebigs Annalen d. Chemie **166**, 147.

4) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1117.

5) Inaugural-Dissertation, Berlin 1899, „Elektrolytische Oxydation des Anthrachinon, einiger seiner Derivate und des Phenanthrenchinon", S. 26.

1) Methode nach Elbs und Kopp, Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 108.

2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2943.

densieren, und das möglicherweise gebildete Benzyliden-*o*-Hydroxylaminanthrachinon,

$$C_{14}H_9N\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!-\!\!\diagdown}CH \cdot C_6H_5,$$

zu identifizieren versuchte. Bekanntlich hat Gattermann[1]) auf diese Weise die intermediäre Bildung von Hydroxylaminderivaten bei der elektrolytischen Reduktion einiger Nitrokörper des Benzols, Toluols, Xylols u. a. m. bewiesen. Mehrere in dieser Richtung mit dem *o*-Nitroanthrachinon ausgeführte Versuche ergaben jedoch kein Resultat.

Elektrolytische Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinon[2]).

Zur Darstellung des für die elektrolytische Reduktion erforderlichen reinen Dinitroanthrachinon verfuhr ich nach der Vorschrift von Römer[3]). Je 10 g in konzentrierter Schwefelsäure gelöstes Anthrachinon werden mit 10 g Salpetersäure[4]) vom spezifischen Gewicht 1,48 versetzt und zwei Tage sich selbst überlassen. Römer giebt an, dass sich hierbei der Dinitrokörper fast ausschliesslich, und nur wenig Mononitroanthrachinon bildet. Ich erhielt jedoch bei mehreren Versuchen im Mittel etwa nur 5,5 g reines Dinitroanthrachinon aus je 10 g Anthrachinon. Ich habe das Rohprodukt zuerst mit grossen Mengen Alkohol, worin der Dinitrokörper fast unlöslich ist, und dann mit Eisessig ausgekocht. Da der Schmelzpunkt keinen Anhalt für die Reinheit des 1,5-Dinitroanthrachinon bietet, er liegt über 300°, so erkennt man dieses am besten durch Reduzieren einer Probe mit Zinnoxydulkali. Hierbei darf sich keine grüne Lösung bilden, welche auf Verunreinigung durch Mononitroanthrachinon deutet, sondern es muss eine rein blaue Färbung auftreten.

Eine Auflösung von je 1 g 1,5-Dinitroanthrachinon in 310 g Eisessig unter Zusatz von 30 g konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme unterwarf ich als Kathodenflüssigkeit bei $E = 3—3,5$ Volt und $D_{qdm} = 1,1$ Amp. während vier Stunden der Elektrolyse. Die Elektroden bestanden aus Platin, die Anodenflüssigkeit aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Die Temperatur betrug 95—100°. Das 1,5-Dinitroanthrachinon ist selbst in der Wärme in Eisessig schwer löslich, infolgedessen bleibt ein Teil desselben suspendiert in der Flüssigkeit. Derselbe geht jedoch im Laufe der Elektrolyse in Lösung. Die anfangs gelbe Kathodenflüssigkeit wird nach einiger Zeit dunkelrot, was auf Bildung von 1,5-Diamidoanthrachinon beruht.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der grösste Teil des Eisessigs aus der Kathodenflüssigkeit abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt, mit Alkali neutralisiert und die ausgeschiedenen roten Flocken abfiltriert. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wurden dieselben mit Natronlauge ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging. Der Rückstand wurde in heisser konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Wasser gefällt und die ausgeschiedenen roten Flocken aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so glänzende, tiefrote Nadeln von 1,5-Diamidoanthrachinon. Zur Identifizierung wurde dieses auf elektrolytischem Wege erhaltene Diamidoanthrachinon mit dem von Römer[1]) durch Reduktion des Dinitroanthrachinon mittels Zinnoxydulkali hergestellten bezüglich seiner Eigenschaften verglichen. Es stimmte mit demselben vollkommen überein. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahl: 0,1448 g Substanz gaben 14,7 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm und 22° = 11,5 % *N*. Die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ verlangt 11,76 % *N*. Einen bestimmten Schmelzpunkt hat das 1,5-Diamidoanthrachinon nicht, derselbe liegt über 300°. Es erwies sich als sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform mit rötlicher Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es ziemlich leicht auf, durch Zusatz von Wasser zerfällt das gebildete Salz wieder in seine Komponenten. In Alkalien ist es auch beim Kochen unlöslich. Bei vorsichtigem Sublimieren erhält man das 1,5-Diamidoanthrachinon in schönen, metallglänzenden, tiefroten Nadeln. Zu bemerken ist, dass der Diamidokörper bei der elektrolytischen Reduktion unter den genannten Bedingungen nur in geringer Menge auftritt.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 3040 und a. a. O.

2) Unter 1,5-Dinitroanthrachinon ist dasjenige Dinitroanthrachinon zu verstehen, welches durch Reduktion zur Diamidoverbindung und Behandeln der letzteren mit salpetriger Säure Anthrarufin liefert.

3) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 366.

4) Ich löste 10 Teile Anthrachinon in 60 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 366.



Das Hauptprodukt bildet ein in Natronlauge mit blauer Farbe löslicher Körper, welcher sich auch in Säure löst und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in roten Flocken wieder ausfällt.

Elektrolytische Reduktion des α-Dinitroanthrachinon.

Unter α-Dinitroanthrachinon ist dasjenige Dinitroanthrachinon zu verstehen, welches Böttger und Petersen[1]) durch Behandeln von 1 Teil Anthrachinon mit 16 Teilen eines Gemenges aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,50 in der Wärme erhielten. Die Konstitution dieses α-Dinitroanthrachinon ist nicht festgestellt. Liebermann[2]) giebt an, dass dieser von Böttger und Petersen hergestellte Körper hauptsächlich aus Dinitroanthrachinon besteht, jedoch nicht vollständig rein zu erhalten ist. Ich habe dieselbe Beobachtung gemacht. Der Schmelzpunkt wird von Schmidt[3]) auf 256—260° angegeben, ich fand, dass derselbe nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Chloroform zwischen 258 bis 263° liegt. Reduziert man den Dinitrokörper mit Zinnoxydulkali, so erhält man einen roten Körper, welcher die Zusammensetzung eines Diamidoanthrachinon besitzt und von Böttcher und Petersen[4]) mit α-Diamidoanthrachinon bezeichnet wurde.

Ich habe nun dieses α-Dinitroanthrachinon der elektrolytischen Reduktion unter denselben Bedingungen, wie vorstehend beim 1,5-Dinitroanthrachinon angegeben, unterworfen. Es resultierte auch hier nach dem Abdestillieren der Kathodenflüssigkeit, Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Alkali ein dunkelroter Niederschlag, der hauptsächlich aus einem in Natronlauge mit blauer Farbe löslichen, und in geringer Menge aus einem Körper bestand, welcher sich durch seine Eigenschaften als identisch erwies mit dem von Böttger und Petersen dargestellten α-Diamidoanthrachinon. Durch Sublimation lässt er sich in schönen, tiefroten Nadeln mit grünem Flächenschimmer erhalten. Eine Analyse ergab folgende Zahl: 0,1510 g Substanz gaben 15,4 ccm feuchten Stickstoff bei 758 mm und 23° = 11,46 % *N*. Die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ verlangt 11,76 % *N*.

Wie vorher erwähnt, entstehen als Hauptprodukte bei der elektrolytischen Reduktion des 1,5- und des α-Dinitroanthrachinon in saurer Lösung mit blauer Farbe in Natronlauge lösliche Körper farbstoffartigen Charakters. Ich vermutete, dass in denselben Umlagerungsprodukte von intermediär wahrscheinlich auftretenden Dihydroxylaminanthrachinonen, also Diamidodioxyanthrachinone, vorlägen. Der bei der elektrolytischen Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinon sich bildende Körper hat jedoch ganz andere Eigenschaften als das Diamidodioxyanthrachinon oder Di-*p*-amidoanthrarufin, welches sich nach Gattermann und Schmidt[1]) durch Umlagerung mittels Schwefelsäure aus 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon bildet. Ich habe die Absicht, auf die nähere Untersuchung des genannten Körpers später zurückzukommen.

Bemerkenswert ist der Unterschied im Verhalten dieser Dinitroanthrachinone bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung unter Verwendung indifferenter Elektroden im Vergleiche mit Dinitroderivaten des Benzols und seiner Abkömmlinge. Während die Dinitroderivate des Anthrachinon sich, wenn auch in geringer Ausbeute, auf diese Weise in die betreffenden Diamidokörper überführen lassen, ist solches für die Dinitrokörper der Benzolreihe in saurer Lösung nicht durchgeführt worden[2]). Bei letzteren hat Gattermann[3]) die Beobachtung gemacht, welche typisch für die meisten Nitroderivate bei der Reduktion in saurer Lösung geworden ist, nämlich dass ausser der Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe zumeist ein Hydroxyl in Parastellung zu letzterer tritt, falls dieselbe unbesetzt ist.

Neuerdings sind jedoch bekanntlich von C. F. Boehringer & Söhne[4]), ferner von Elbs und Silbermann[5]) Verfahren angegeben worden, nach welchen sich bei Verwendung von Zinn-

1) Liebigs Annalen d. Chemie **160**, 147.
2) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **16**, 55.
3) Journ. f. prakt. Chemie (2) **9**, 263.
4) Liebigs Annalen d. Chemie **160**, 149.

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **29**, 2937.
2) In alkalisch-alkoholischer Lösung wurde 2,4-Dinitrophenol von Elbs (Journ. f. prakt. Chemie 1891, 43, 39) durch elektrolytische Reduktion in Diamidophenol übergeführt.
3) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **26**, 1848.
4) D. R.-P. Nr. 116942 und 117007.
5) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 589 (1901).

kathoden (und anderen) sowohl fette wie aromatische Nitrokörper in fast theoretischer Ausbeute in saurer Lösung oder Suspension zu den entsprechenden Aminen reduzieren lassen. Auf diese Weise ist es C. F. Boehringer & Söhne auch gelungen, Dinitroderivate des Benzols durch elektrolytische Reduktion in Diamidokörper überzuführen, so z. B. *m*-Dinitrobenzol in *m*-Phenylendiamin. Es ist wohl demnach nicht daran zu zweifeln, dass es bei Anwendung genannter Verfahren auch gelingen würde, das 1,5- und das α-Dinitroanthrachinon in guter Ausbeute in die entsprechenden Diamidokörper überzuführen.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische u. technische Chemie.

(Eingegangen: 13. Juli.)

REPERTORIUM.

AKKUMULATOREN.

J. Myers stellt **Akkumulatorplatten** nach dem D. R.-P. Nr. 116923 (1899) her durch Pressen von nassem, oxydfreiem Bleischwamm, wie man ihn gewinnt aus einem zwischen Zinkplatten gelagerten Brei aus Bleisulfat und Kochsalzlösung.

E.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Julius Tafel hat im Verein mit einigen Mitarbeitern seine Untersuchungen über die **elektrolytische Reduktion von Harnsäure-Abkömmlingen** in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode weitergeführt.

Ber. **33**, 3369—3377 (1900) teilen J. Tafel und A. Weinschenk mit, dass das 3-Methylxanthin und das Heteroxanthin sich analog dem Caffeïn und Theobromin (Ber. **32**, 3206, 75; D. R.-P. Nr. 108577. Ref. Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 611) reduzieren lassen nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_2N_4 + 4\,H = H_2O + C_6H_8ON_4.$$

Aus 3-Methylxanthin (I) entsteht 3-Methyldesoxyxanthin (3-Methyl-2-oxy-1,6-Dihydropurin) (III), aus Heteroxanthin (II) Desoxyheteroxanthin (7-Methyl-2-oxy-1,6-Dihydropurin) (IV).

$$\begin{array}{lll} & NH\text{–}CO & & NH\text{–}CH_2 \\ (I) & CO \quad C\text{–}NH\!>\!CH & \longrightarrow (III) & CO \quad C\text{–}NH\!>\!CH, \\ & CH_3\cdot N\text{–}C\text{–}N & & CH_3\cdot N\text{–}C\text{–}N \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} & NH\text{–}CO & & NH\text{–}CH_2 \\ (II) & CO \quad C\text{–}N\cdot CH_3\!>\!CH & \longrightarrow (IV) & CO \quad C\text{–}N\cdot CH_3\!>\!CH. \\ & NH\text{–}C\text{–}N & & NH\text{–}C\text{–}N \end{array}$$

Wie diese methylierten Xanthine verhalten sich bei der elektrolytischen Reduktion nach den Versuchen von J. Tafel und B. Ach (Ber. **34**, 1165—1169 und 1170—1181, 1901) auch das einfache Xanthin und das Guanin. Mit je 1 Mol Ausgangsmaterial setzen sich 4 Atm. Wasserstoff um, wobei sich 1 Mol Wasser abspaltet und Desoxyxanthine sich bilden.

Aus Xanthin (I) erhält man Desoxyxanthin (III) mit 70%, aus Guanin (II) Desoxyguanin (IV) mit 75% der theoretischen Ausbeute.

$$\begin{array}{ll} & NH - CO \\ (I) & CO \quad C - NH\!>\!CH \quad + 4\,H = \\ & NH - C - N \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} & NH - CH_2 \\ = H_2O + & CO \quad C - NH\!>\!CH, \qquad (III) \\ & NH - C - N \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} & NH - CO \\ (II) & NH_2\cdot C \quad C - NH\!>\!CH \quad + 4\,H = \\ & N - C - N \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} & NH - CH_2 \\ = H_2O + & NH_2\cdot C \quad C - NH\!>\!CH. \qquad (IV) \\ & N \quad C - N \end{array}$$

Etwas verwickelter verläuft, wie J. Tafel und A. Weinschenk (Ber. **33**, 3378—3383, 1900) veröffentlichen, die Reduktion des aus Harnstoff und Acetessigester leicht erhältlichen Methyluracils (I). Nebeneinander treten Methyltrimethylenharnstoff (II) und 1,3-Diaminobutan (III) auf:

$$\begin{array}{lll} & & NH - CH\cdot CH_3 \\ & \nearrow H_2O + & CO \quad CH_2 \qquad (II) \\ & & NH - CH_2 \\ (I) & \begin{array}{l} NH - C\cdot CH_3 \\ CO \quad CH + 6\,H = \\ NH - CO \end{array} & \\ & & NH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ & \searrow CO_2 + & CH_2 \qquad (III) \\ & & NH_2\cdot CH_2 \end{array}$$

Die Einzelheiten der Darstellungsmethode, welche für die Gewinnung des anderweitig schwer zugänglichen 1,3-Diaminobutans wichtig sind, müssen in der Originalarbeit nachgesehen werden.

Aehnlich und sehr glatt geht nach J. Tafel und A. Weinschenk (Ber. **33**, 3383—3387, 1900) die Reduktion der Barbitursäure (Malonylharnstoff) (I) vor sich und führt zu zwei Pro-

dukten, Hydrouracil (II) und Trimethylenharnstoff (III):

$$
\begin{array}{llllll}
 & & & & NH-CH_2 & \\
 & & & & | \quad\;\; | & \\
 & & & & CO \quad CH_2 & (II) \\
 & & & & | \quad\;\; | & \\
 & NH-CO & +4H= & H_2O+ & NH-CO & \\
 & | \quad\;\; | & \nearrow & & & \\
(I) & CO \quad CH_2 & & & & \\
 & | \quad\;\; | & \searrow & & & \\
 & NH-CO & +8H= & 2H_2O+ & NH-CH_2 & \\
 & & & & | \quad\;\; | & \\
 & & & & CO \quad CH_2 & (III) \\
 & & & & | \quad\;\; | & \\
 & & & & NH-CH_2 &
\end{array}
$$

Hält man während der Reaktion die Temperatur zwischen 0^0 bis 18^0, so ergiebt sie hauptsächlich Hydrouracil, zwischen 40^0 bis 50^0 dagegen überwiegend Trimethylenharnstoff. Bei Verarbeitung grösserer Mengen reduziert man im offenen Apparate, wie in anderen Fällen auch, und wählt eine Temperatur von 16^0 bis 21^0, da bei höheren Wärmegraden reichlich amorphe Nebenprodukte auftreten.

Bisher ist es noch niemals gelungen, eine direkte Reduktion der Harnsäure auszuführen; diese Aufgabe hat nunmehr J. Tafel durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode gelöst; bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen, die sich Ber. **34**, 258—278 (1901) genau beschrieben finden, erhält man krystallisierte Reduktionsprodukte der Harnsäure (I), und zwar Puron (II) als Hauptprodukt, Tetrahydroharnsäure (V) als Nebenprodukt. Hierbei wird, wie bei sämtlichen Xanthinen, das in Stellung 6 des Purinkernes lagernde Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, und die Umwandlung erscheint völlig analog dem Uebergange von Methyluracil (III) in Methyltrimethylenharnstoff (IV):

$$
\begin{array}{lll}
 & NH-CO & \\
 & | \quad\;\; | & \\
(I) & CO \quad C-NH & \\
 & | \quad\;\; \| \qquad\; > CO & +6H= \\
 & NH-C-NH & \\
 & \quad NH-CH_2 & \\
 & \quad | \quad\;\; | & \\
 = H_2O + & \quad CO \quad CH-NH & (II) \\
 & \quad | \quad\;\; | \qquad\; > CO & \\
 & \quad NH-CH-NH &
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{lllll}
 & NH-CO & & NH-CH_2 & \\
 & | \quad\;\; | & & | \quad\;\; | & \\
(III) & CO \quad CH & +6H=H_2O+ & CO \quad CH_2 & (IV) \\
 & | \quad\;\; \| & & | \quad\;\; | & \\
 & NH-C\cdot CH_3 & & NH-CH\cdot CH_3 &
\end{array}
$$

Die Tetrahydroharnsäure ist das Ergebnis einer schwächeren Reduktion; es kommt ihr, wie J. Tafel (Ber. **34**, 1181—1184, 1901) nachweist, die Formel (V) oder (VI) zu, und ihre Bildung erfolgt somit nach beistehendem Schema:

$$
\begin{array}{lll}
 & NH-CO & \\
 & | \quad\;\; | & \\
(I) & CO \quad C-NH & \\
 & | \quad\;\; \| \qquad\; > CO + 4H= & \\
 & NH-C-NH & \\
 & NH-CH_2 & \\
 & | \quad\;\; | & \\
 = & CO \quad CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 & (V) \\
 & | \quad\;\; | & \\
 & NH-CO &
\end{array}
$$

oder

$$
\begin{array}{ll}
NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2 & \\
\qquad\qquad\quad | & \\
\qquad\qquad\quad CH-NH & (VI) \\
\qquad\qquad\quad | \qquad\quad > CO & \\
\qquad\qquad\quad CO-NH &
\end{array}
$$

Wird Harnsäure in 75prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit hoher Stromkonzentration bei 5^0 bis 8^0 reduziert, so entsteht fast ausschliesslich Puron (II); steigt die Temperatur auf 12^0 bis 15^0, so wird ein Teil des Purons in Isopuron umgelagert, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Reduziert man dagegen Harnsäure in 80prozentiger Schwefelsäure mit niederer Stromkonzentration bei etwa 20^0, so erhält man hauptsächlich Tetrahydroharnsäure (V oder VI) neben Isopuron.

Weitere Untersuchungen von J. Tafel (Ber. **34**, 279—291, 1901) zeigen, dass die elektrochemische Reduktion der methylierten Harnsäuren in gleicher Weise wie die der einfachen Harnsäure methylierte Purone liefert, denen, mit Ausnahme des Tetramethylpurons, strukturisomere Isopurone entsprechen; auf 1 Mol Säure werden jeweils 6 Atome H aufgenommen. In keinem Falle dagegen wurde ein der Tetrahydrosäure entsprechender Stoff beobachtet.

Dargestellt wurden: 3-Methylpuron aus 3-Methylharnsäure (in der δ- und ζ-Form), 1,3-, 3,9- und 7,9-Dimethylpuron aus 1,3-, 3,9- und 7,9-Dimethylharnsäure, 1,3,7-Trimethylpuron aus 1,3,7-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn) und Tetramethylpuron aus Tetramethylharnsäure, während 7-Methylharnsäure und 3,7-Dimethylharnsäure sich als unreduzierbar erwiesen. Zur Erläuterung der Struktur der genannten Säuren und ihrer Reduktionsprodukte möge neben dem oben gegebenen Schema für die Bildung des Purons aus Harnsäure ein Harnsäureskelett mit der von E. Fischer eingeführten Bezifferung der Plätze dienen:

$$
\begin{array}{l}
\;\;1 \quad\;\; 6 \\
\;\;N-C \\
\;\;| \quad\;\; | \qquad 7 \\
2\,C \quad 5\,C-N \\
\;\;| \quad\;\; | \qquad\; > C\,8 \\
\;\;N-C-N \\
\;\;3 \quad\;\; 4 \quad\; 9
\end{array}
$$

E.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Aachen. Krupp-Essen wurde der Dr. ing.-Titel h. c. verliehen.

Berlin. J. H. van't Hoff wurde zum Mitglied der National Academy of Sciences, E. Fischer (Chem.) zum Ehrenmitglied der Am. Chem. Society ernannt.

Dresden. H. Bucherer habilitierte sich für Chemie.

Freiberg (Bergakademie). C. Winkler (Chem.) lehnte einen Ruf auf das neu begründete Ordinariat für anorganische Chemie nach Göttingen ab.

Göttingen. a. o. Professor Th. Des Coudres wurde auf die neu errichtete a. o. Professur für theoretische Physik nach Würzburg berufen und wird dem Rufe Folge leisten.

Greifswald. a. o. Professor W. König wurde dortselbst als Nachfolger von Prof. Richarz (jetzt Marburg) zum o. Professor für Physik ernannt.

Kopenhagen. Der bekannte Thermochemiker Prof. Julius Thomsen hat sich im Alter von 75 Jahren von seiner Lehrthätigkeit und der Direktion des Polytechnikums zurückgezogen.

Leipzig. Privatdozent G. Bredig erhielt einen Ruf als etatsmässiger a. o. Professor für physikalische Chemie nach Heidelberg und wird ihm Folge leisten.

München (Universität). H. v. Baeyer (Chem.) wurde zum Ehrenmitglied der Am. Chem. Society ernannt. — (Technische Hochschule.) E. Bauer habilitierte sich für physikalische und anorganische Chemie.

Strassburg. Immature können nur mehr durch einstimmigen Beschluss der Fakultät zur Promotion bei der naturwissenschaftlichen und mathematischen Fakultät zugelassen werden. Bei Pharmazeuten, die ihr Staatsexamen mit der ersten Note bestanden haben, genügt Stimmenmehrheit.

Tübingen. Privatdozent K. Bülow wurde zum etatsmässigen a. o. Professor für organische Chemie ernannt.

Zürich. G. Lunge (Chem.) wurde zum Ehrenmitglied der Am. Chem. Society ernannt.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 1. Mai 1901 (18. 5. 01):

Wright & Reason Manufacturing Co., Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 9746 von 1900.

Imray (Morani), Elektrischer Ofen. Nr. 10580 von 1900.

Edison, Akkumulator. Nr. 2490 von 1901.

Pickard & Evens, Akkumulatorplatte. Nr. 4508 von 1901.

Boyd, Elektrischer Heizapparat. Nr. 5906 von 1901.

Teufer, Enteisenungsverfahren für Wasser und wässerige Lösungen. Nr. 6121 von 1901.

Am 8. Mai 1901 (25. 5. 01):

Liern y Colomer, Trockenerz-Konzentrationsapparat. Nr. 8084 von 1900.

Tribelhorn, Akkumulator. Nr. 11260 von 1900.

Doremus, Verarbeitung von Kryolith. Nr. 18969 von von 1900.

Matthews & Davies, Elektrolytischer Apparat. Nr. 21533 von 1900.

Am 15. Mai 1901 (1. 6. 01):

Cohu & Geisenberger, Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Natron und Chlor aus Kochsalz und zur Gewinnung von Natrium, Kalium, Aluminium oder anderen Metallen derselben Gruppe. Nr. 6312 von 1900.

Hyatt, Verfahren zur Verbesserung von Aluminium und seinen Legierungen. Nr. 8801 von 1900.

Sellar, Verfahren zur Darstellung von Siliciumfluoriden aus Flussspat. Nr. 11753 von 1900.

Weiss, Elektrisch geheizter Muffelofen. Nr. 13951 von 1900.

Lake, Legierung und Verfahren zu ihrer Darstellung. Nr. 7316 von 1901.

Schneider, Elektrischer Ofen. Nr. 7338 von 1901.

Am 22. Mai 1901 (8. 6. 01):

Johnson (Stassfurter Chem. Fabrik vorm. Forster & Grüneberg), Verfahren zur Darstellung von Cyaniden und Cyanaten. Nr. 9350, 9351 und 9352 von 1900.

Thompson (Litzelmann & Tailfer), Apparat und Verfahren zur Zersetzung von Amalgamen der Alkali- und anderer Metalle. Nr. 10925 von 1900.

Martin, Verfahren zur Silberplattierung von Aluminium. Nr. 11602 von 1900.

Britzke, Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Elektrizität. Nr. 23675 von 1900.

Jurie, Elektrischer Ofen. Nr. 3192 von 1901.

Wetter (Schuckert), Erhärtungsprozess für Kolophonium und andere Weichharze. Nr. 7625 von 1901.

Zauner, Verfahren zur Darstellung konzentrierter Schwefelsäure. Nr. 7999 von 1901.

Am 30. Mai 1901 (15. 6. 01):

Kirpatrick-Picard, Darstellung halogensubstituierter Cyanverbindungen. Nr. 9710 von 1900.

Babé & Tricard, Verfahren und Apparat zur Extraktion von Zink. Nr. 10915 von 1900.

Gib, Schmelzofen. Nr. 11301 von 1900.

Gutensohn & Price, Verfahren zur Entschwefelung sulfidischer Erze. Nr. 13263 von 1900.

Haenle, Metallpapier. Nr. 17048 von 1900.

Johnson (Pittsburg Reduction Co.), Verfahren zur Reinigung von Aluminium. Nr. 8153 von 1901.

Herter, Verfahren zum Giessen und gleichzeitigen Reinigen von Rohzink und anderen Metallen mit Ausnahme von Eisen. Nr. 8175 von 1901.

Am 5. Juni 1901 (22. 6. 01):

Lawton, Verfahren zur Gewinnung von reinem Chlornatrium aus Steinsalz oder unreinem Salz. Nr. 3866 von 1900.



Adcock, Verfahren zur Darstellung von Kupferoxyd aus Kupfersulfat oder -Carbonat. Nr. 116678 von 1900.

Meldrum Bros. Ld. & Orton, Erzröstofen. Nr. 11852 von 1900.

Brooke, Flüssigkeits-Reinigungsapparat. Nr. 12619 von 1900.

Wheatly, Darstellung von Legierungen. Nr. 8097 von 1901.

Lake (Simonds), Legierungen. Nr. 8904 von 1901.

Am 12. Juni 1901 (29. 6. 01):

Lake (Soc. fonderia Milanese d'Acciaio), Herstellung von Stahl. Nr. 13952 von 1900.

Shearer, Herstellung von Alkalichromaten und -Bichromaten. Nr. 14021 von 1900.

Wheatley (Clyde Chemical Co. Ld.), Verfahren zur Extraktion von Chromoxyd aus seinen Erzen und zu seiner Ueberführung in lösliche Salze. Nr. 5249 von 1901.

Johnson (Atmospheric Product Co.), Herstellung von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoff. Nr. 8230 von 1901.

Am 19. Juni 1901 (6. 7. 01):

Raschen, Normann, Luxton & United Alkali Co. Ld., Apparat zur Darstellung von Cyaniden aus Rhodaniden. Nr. 12180 von 1900.

von Sedneff, Positive Elektrode für Akkumulatoren. Nr. 12531 von 1900.

Hall, Verfahren zur Darstellung reiner Thonerde aus Beauxit. Nr. 14572 von 1900.

Frasch, Verfahren zur Extraktion von Metallen aus ihren Erzen. Nr. 22699 von 1900.

Thompson (Boese), Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 4494 von 1901.

Am 26. Juni 1901 (13. 7. 01):

Foster, Verfahren zur Einführung von Kohle und Flussmitteln und Gemischen beider in Hochöfen bei der Eisenfabrikation. Nr. 9346 von 1900.

Twynam, Behandlung von sulfidischen Zink-Bleierzen. Nr. 14983 von 1900.

Gould, Wiedergewinnung von Zink unter Produktion elektrischer Energie. Nr. 15019 von 1900.

Atkins, Chlordarstellung. Nr. 15282 von 1900.

George Cook & Joseph Parr, Elektrolytische Niederschläge auf keramischem Material. Nr. 15363 von 1900.

Reim, Verfahren zur Darstellung eines trockenen Alkalisilikates. Nr. 22488 von 1900.

Haddan (Ramage), Verfahren zur Darstellung von Eisenoxyduloxyd. Nr. 23859 von 1900.

Atkins, Elektrolyse von Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden zur Gewinnung von Chlor und Apparat hierfür. Nr. 5596 von 1901.

— Verfahren zur Gewinnung von Chlor und zur Behandlung von Erzen mit Chlor. Nr. 5661 von 1901.

Bloxam (Dillan), Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Ozon behufs Sterilisation und zu anderen Zwecken. Nr. 9183 von 1901.

Am 3. Juli 1901 (20. 7. 01):

Wollaston & Sherrin, Akkumulator. Nr. 11358 von 1900.

Martin, Verfahren, um Stahl- oder Eisenplatten auf einer oder auf beiden Seiten mit Kupfer zu überziehen. Nr. 11603 von 1900.

Francken, Elektrische Batterie. Nr. 12977 von 1900.

Hargreaves, Behandlung und Gewinnung von Metallchloriden und -Oxyden. Nr. 13493 von 1900.

James (Heilmann), Akkumulator. Nr. 13656 von 1900.

Hall, Verfahren zur Darstellung von Thonerde. Nr. 14573 von 1900.

Murmann, Verfahren zur Darstellung von Legierungen. Nr. 15171 von 1900.

Boult (Andreas), Verfahren zur Herstellung von Elektroden. Nr. 15473 von 1900.

Ewan & Pfleger, Verfahren zur Darstellung von Alkaliamiden. Nr. 15598 von 1900.

Kessler, Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure. Nr. 21376 von 1900.

Kloth, Bünning & Kunhardt, Akkumulator. Nr. 8598 von 1901.

British Aluminium Co. Ld. (Cowles), Gewinnung flüchtiger Elemente aus ihren Erzen und Verbindungen. Nr. 9903 von 1901.

Justice (Castner Electrolytic Alkali Co.), Elektrode für elektrolytische Apparate. Nr. 10975 von 1901.

Arndt, Pyrometer. Nr. 11052 von 1901.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung der Abkürzungen. H. = Höchster Preis. N. = Niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen-Ruhr. Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte Anhalt. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London, Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise		16. bis 31. Mai Preise		1. bis 14. Juni Preise		15. bis 30. Juni Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	Alkohol, -Aethyl, 70er		44.20	44,40	43,80	44,20	43.30	44,00	43,10	43,30	Berlin.
2	— -Methyl, techn., 90%	100 kg	162,00	—	162,00	—	162,00	—	162,00	—	de Haën, Hannov.
3	Aluminium-Metall in Barren	kg	1,90	—	1,90	—	1,90	—	1,90	—	Metallges. Frkf.-M.
4	— — in Blech, 1—3 mm	„	4,50	—			4,50	—			D
5	— — in Blättern, 0.5 mm	„	5,00	—			5,00	—			„
6	— — fein gekörnt	„	4,90	5,25			4,90	5,25			„
7	— Pulver	„	8,50	—	8,00	—	8,00	—	8,00	—	de Haën, Hannov.
8	— Bronze 5% Al		3.00	—			3,00	—			D
9	— Bronze 10 „ „		4,00	—			4.00	—			„
10	Aluminiumcarbid	kg	3,00	—			3,00	—			„
11	Ammoniumcarbonat, subl. in Stücken	100 kg	78.50	81,00			78,50	81,00			„
12	— -chlorid, kryst., f. galv. Elem.	100 „	60,00	—	58,00	—	58,00	—	58,00	—	de Haën, Hannov.
13	— — sublimiert	100 „	82,00	—	82,00	—	82,00	—	82,00	—	„
14	— -percarbonat										—
15	— -persulfat	kg	3.00	—	2,75	—	2,75	—	2,75	—	D



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise		16. bis 31. Mai Preise		1. bis 14. Juni Preise		15. bis 30. Juni Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
16	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	204,50	214,50	222.30	—	213,50	222,30	209,60	214,70	Manch. u. London.
17	— — rein kryst.	100 kg	47,00	—	47,00	—	43,00	—	43,00	—	de Haën, Hannov.
18	— — reinstes	100 „	74,00	—			74,00	—			D
19	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.										—
20	Antimon	Tonne	705,50	710,60	705.50	—	705,60	—	695,30	705,60	London.
21	—	100 kg	62,50	63,00	63,00	63,50	63,50	64,00	63,50	64,00	Metallges. Frkf.-M.
22	— -oxyd, Pulver	kg	2,75	3,00			2,75	3,00			D
23	— -trisulfid [Antimonium crudum]	100 „	45,00	50,00			45,00	50,00			„
24	Arsen, rein kryst.	100 „	145.00	—	145,00	—	145,00	—	145,00	—	de Haën, Hannov.
25	Arsenik in Klumpen	Tonne	327,20	—	327,20	—	327,20	—	327,20	—	London.
26	— pulv.	„	327,20	332,30	327,20	332,30	327,20	332.20	327.20	332,20	Manchester.
27	Baryum-Metall (elektrolytisch)	g	24,00	—	24,00	—	24,00	—	24,00	—	—
28	Beryllium-Metall, pulv.	„	25,00	—	25,00	—	25,00	—	25,00	—	de Haën, Hannov.
29	— geschm.	„	150,00	—			150,00	—			„
30	Blei, spanisches	Tonne	219.00	253.30	249,00	255,60	252,00	253,00	252,00	254.30	London.
31	— englisches	„	260,70	265,80	260,70	265,80	262,00	263,30	262,00	263,30	„
32	—	100 kg	25,50	26,00	25,50	26,00	25,50	26,00	26,00	26,50	Metallges. Frkf.-M.
33	— -gelb, siehe Chrom.										—
34	— -glätte	100 „	32,00	35,00	30,00	33,00	27,50	30,00	27,50	30,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
35	— -mennige	100 „	41,60	—	41,60	—	41,60	—	41,60	—	London.
36	— -sulfat	100 „	25,50	26,00	25.50	26,00	25,50	26,00	25,50	26,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
37	— -superoxyd, chem. rein	kg	4,00	—	4.00	—	4.00	—	4,00	—	de Haën, Hannov.
38	— — techn., 96—98 %	100 „	90.00	—	90,00	—	90,00	—	90,00	—	„
39	— -weiss, techn	100 „	53,00	—	53,00	—	53.00	—	53,00	—	„
40	— -zucker	100 „	39,50	40,50	39,00	40,00	39,00	40,00	39,00	40,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
41	Blutlaugensalz, gelbes	100 „	102,00	—	93,00	102,00	93,00	102,00	89,00	93,00	London u. Manch.
42	— — Ia.	100 „	120,00	—	120,00	—	130,00	—	130,00	—	Köln.
43	Bor, amorph.	dg — kg	8—500	—	8—500	—	8—500	—	8—500	—	D
44	Borax, Ia.	Tonne	35,00	—	35,00	35,50	36,00	—	35,50	36,00	Köln.
45	— kryst.	„	327,20	—	327,20	—	327,20	—	306,70	—	London.
46	— pulver.	„	347,60	—	347,60	—	347,60	—	327,20	—	„
47	— geschmolzen (Glas)	100 kg	270,00	290,00	270.00	290,00	270,00	290,00	270.00	290,00	D
48	Borsäure, techn. kryst.	100 „	55,00	58,00	55,00	58,00	55,00	58,00	55,00	58,00	„
49	Braunstein, gekörnt, 85—90 %	100 „	29,00	—			29.00	—			„
50	— pulver., 85—90 %	100 „	20,00	—			20,00	—			„
51	Cadmium-Metall, Blech	kg	12,00	—			12,00	—			de Haën, Hannov.
52	Calcium-Metall	g	18,00	—			18,00	—			„
53	— -carbid, 300 Liter pro Kilogramm	Tonne	200,00	—	200,00	—	200,00	—	180,00	190,00	—
54	Carborundum	kg	3,40	—	3,40	—	3,40	—	3,40	—	de Haën, Hannov.
55	Cer-Metall	g	8,50	—			8,50	—			„
56	Cerit	kg	5,00	—			5,00	—			D
57	Chilisalpeter, siehe Natriumnitrat.										—
58	Chlor, flüss., 50 kg-Bombe, netto	kg	1,50	—	1.50	—	1.50	—	1,50	—	D
59	Chlorkalk (Verbandspreis)	Tonne	148,30	153,40			148,30	153,40			London.
60	—	„	138,00	145,70	140,50	145, 0	138,00	145,70	138,00	145,70	Manchester.
61	Chloroform, rein, Ph. G. IV.	100 kg	205,00	230,00	205,00	230,00	200,00	225,00	200,00	225 00	D
62	Chrom-Metall, 98-99 %, geschm., *C*-frei	100 „	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	A. Therm.-G. Ess.
63	— -gelb	100 „	210,00	—			210,00				D
64	— -orange	100 „	260,00	—			260,00				„
65	— -rot	100 „	130,00	—			130,00	—			„
66	— -säure, rein	kg	270,00	—			270,00	—			de Haën, Hannov.
67	Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.										—
68	Didym-Metall, geschm.	g	23,00	—			23,00	—			de Haën, Hannov.
69	Eisenvitriol, reinstes	100 kg	20,00	—			20,00	—			D
70	— techn., Ph. G. IV.	Tonne	50,00	60,00			50,00	60,00			„
71	Erbium-Metall	g	13,00	—			13,00	—			de Haën, Hannov
72	Formaldehyd (Formol), 40 %	100 kg	116,00	120,00			116,00	120,00			D
73	Ferrobor (20 % Bor)	kg	20,00	—	20,00	—	20,00	—	20,00	—	„
74	— -chrom, 40 % Chrom	100 „	95,00	—			95,00	—			„
75	— — 50 % Chrom	100 „	120,00	—			120,00	—			„
76	— — 60 % „	100 „	145,00	—			145,00	—			„
77	— -mangan { 50 % *Mn*	100 „	36,00	—			36,00	—			„
78	— -mangan { 80 % „	100 „	45,00	—			45,00	—			„
79	— -molybdän, 50 % *Mo*	kg	7,50	—			8,50	—			„
80	— -nickel, 50 % *Ni*	„	3,50	—			3,50	—			„
81	— — 90 % *Ni*	kg	5,50	—			5,50	—			„
82	— silicium, 15 % *Si*	100 kg	33,00	—			33,00	—			„
83	— -titan, geschm., 20/25 % *Ti*	kg	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	A. Therm.-G. Ess.
84	— -wolfram, 50 %	100 kg	350,00	—			350,00	—			D
85	— -zink, 5 % *Fe*	„	80,00	—			80,00	—			„
86	Flussspat in Stücken	100 „	7,00	—			7,00	—			„
87	Germanium-Metall, geschm.	g	150,00	—			150,00	—			de Haën, Hannov.
88	— pulv.	„	140,00	—			140,00	—			„
89	Gold, Blech	„	4,00	—			4,00	—			„
90	Graphit, Ceylon	100 kg	120,00	—			120,00	—			„
91	Indium-Metall	g	17,00	—			17,00	—			„
92	Iridium, geschm.	g	5,00	—			5,00	—			„
93	Kalium-Metall	kg	75,00	—			75,00	—			„
94	— -bicarbonat, rein, Ph. G. IV.	100 „	75,00	77,00			75,00	77,00			D
95	— -bichromat	100 „	59,10	—	59,40	—	59,40	—	59,40	—	London u. Manch.
96	— — Ia.	100 „	62,00	62,50	62,50	63,00	63,00	—	63,50	64,00	Köln.
97	— -bisulfat, techn., geschm.	100 „	50,00	—			50,00	—			D
98	— -carbonat, raff., 80 %	Tonne	38,00	—	37,00	—	37,00	—	37,00	—	Köln.
99	— — — 90 %	„	41,00	—	40,00	—	40,00	—	40,00	—	„
100	— chloride, 80 %		14,25	—							
101	— — 85 „		14,35	—							Ver-
102	— — 88 „ (Bei 500 Doppelcentnern.		14,45	—							kaufs-
103	— — 90 „ Bei kleineren Mengen		14,55	—							Syndikat
104	— — 95 „ Zuschläge per 100 kg.)		14,75	—							der Kali-
105	— — 96 „		14,85	—							werke
106	— — 97 „		14,95	—							Stassfurt
107	— — 98 „		15,15	—							
108	— — 98 „ nicht über 1/2 % $NaCl$	100 kg	15,25	—							
109	— -chlorat, rein kryst., Ph. G. IV	Tonne	95,00	100,00			93,00	98,00			D
110	— -chromat, techn. kryst.	100 kg	108,00	115,00			108,00	115,00			„



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise		16. bis 31. Mai Preise		1. bis 14. Juni Preise		15. bis 30. Juni Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
111	Kaliumcyanid, 98 bis 100%	100 kg	225,00	—	210,00	—	205,00	—	205,00	—	de Haën, Hannov.
112	— -hydroxyd, 80% Aetzkali	Tonne	640,00	—			640,00	—			„
113	— — 88 bis 90 „ „	„	680,00	—			680,00	—			„
114	— -manganat	100 kg	70,00	—			70,00	—			D
115	— -nitrat, Salpeter, engl. raff	Tonne	404,00	—	404,00	—	404,00	—	424,00	—	London.
116	— — puriss., Ph G. III	100 kg	75,00	—			75,00	—			D
117	— -percarbonat	100 „	800,00	—	800,00	—	1500,00	—	1500,00	—	de Haën, Hannov.
118	— -hypermanganat, Ph. G. IV.	100 „	85,00	—			85,00				„
119	— -persulfat	kg	4,50	—			4,50	—			„
120	— -sulfat, reinstes, Ph. G. IV.	100 kg	60,00	—			60,00	—			D
121	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert										
122	48% K_2SO_4	100 kg	8,00	—							V.-S. Stassfurt.
123	— — kryst., 40% K_2SO_4	100 „	6,40	—							„
124	Karnallit	100 „	60,00	—			60.00	—			D
125	Kobalt, 98 bis 99%, Stäbe	kg	1,45	—			1,45	—			de Haën, Hannov.
126	Korund	„	1,75	2,00			1,75	2,00			D
127	Kryolith, künstlicher	100 kg	70,00	—			70,00	—			de Haën, Hannov.
128	Kupfer	100 „	139,50	140,00	139,50	140,00	140,00	140,50	139,50	140,00	Metallges. Frkf.-M.
129	—	100 „	155,00	158,00	155,00	158,00	155,00	158,00	155,00	158,00	Eisleben.
130	— gew	Tonne	1420,00	1447,00	1413,00	1430,00	1412,30	1420,00	1380,00	1412,30	London.
131	— bess ausgewähltes	„	1544,00	1570.00	1530,00	1549,00	1530,00	1549,00	1513,80	1530,00	„
132	— starke Bleche	„	1738,25	—	1738,25	—	1738,25	—	1738,25	—	„
133	— -legierungen:										
134	Cupromangan, 30% *Mn*, techn *Fe*-frei	kg	3,75	4,00	3,75	4,00	3.75	4,00	3,75	4,00	A. Therm.-G. Ess.
135	— -nickel, 40% *Ni*	„	3,45	3,75			3,45	3,75			D
136	— sulfat, Ia.	100 kg	47,00	—	47,00	—	46,50	—	46,50	47,00	Köln
137	— —	100 „	46,00	—	46,00	—	46,00	—	45,00	—	London.
138	— —	100 „	45,00	—	45,00		45,00	—	44,50	—	Manchester.
139	Lanthan-Metall, elektrolyt.	g	38,00	—			38,00	—			de Haën, Hannov.
140	— — pulv.	„	18,00	—			18,00	—			„
141	Lithium-Metall	g	10,00	—			10,00	—			„
142	Magnesium-Metall, Band	kg	42,00	—			42,00	—			„
143	— -chlorid, techn (je nach Grösse der										Concordia, chem. F.
144	Bestellung und Art der Verpackung)	100 „	2,60	5,50							Leopoldsh.-Stassf.
145	— -oxyd, Magnesia	100 „	270,00	—			270,00	—			—
146	Mangan-Metall, geschm., *C*-frei	kg	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	A. Therm.-G. Ess.
147	— -zink, 20% *Mn*	„	2,50	—	2,50	—	2,50	—	2,50	—	„
148	— -zinn, 45% „	„	4,75	—	4,75	—	4,75	—	4,75	—	„
149	— -superoxyd, siehe Braunstein.										—
150	Mennige, siehe Blei.										—
151	Molybdän-Metall, pulv.	kg	11,00	—			11,00	—			de Haën, Hannov.
152	— — geschm., elektrolyt.	100 g	300,00	—			300,00	—			„
153	— -glanz	kg	3,25	—			3,25	—			D
154	— -säure, pur, Hydrat	„	5,00	—			5,00	—			„
155	Natrium-Metall	„	4,50	—			4,50	—			de Haën, Hannov.
156	— -bicarbonat	Tonne	148,20	—	148,20	—	148,20	—	148,20	—	London.
157	— —	„	130,00	135,50			130,00	135,50			Manchester.
158	— -bichromat, pur. cryst.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
159	— -borax, siehe Borax.										—
160	— -carbonat, 58%	Tonne	123,00	—	123,00	—	123,00	—	123,00	—	London.
161	— -chlorat, geschm.	100 kg	200,00	—			200,00	—			de Haën, Hannov.
162	— — reinstes	Tonne	190,00	—			190,00	—			„
163	— -chromat, techn	100 kg	60,00	—			60,00	—			„
164	— -hydroxyd, 76 bis 77%	Tonne	222,40	227,50			222,40	227,50			Manchester.
165	— — 70%	„	207,00	212,00			207.00	212,00			„
166	— — 60%	„	186,60	191,70	186,60	191,70	186,60	191,70	189,00	194,30	„
167	— — 70%	„	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	London.
168	— -manganat, roh	100 kg	40,00	42,00			40,00	42,00			D
169	— -nitrat, Chilisalpeter	100 „	16,10	16,40	16,25	16,50	16,25	16,40	16,30	16,55	Antwerpen.
170	— — raff.	100 „	16,30	16,90	16,60	16,85	16,65	16,80	16,70	17,00	Hamburg.
171	— — „	100 „	18,40	—	18,90	—	18,90	—	18,90	—	London.
172	— — gew.	100 „	17,90	—	18,40	—	18.40	—	18,40	—	„
173	— -perchlorat, pur.	100 kg	550,00	—			550,00	—			de Haën, Hannov.
174	— -persulfat, puriss.	kg	6,00	—			6,00	—			„
175	— — ger.	„	3,50	—			3,50	—			„
176	Nickel-Metall in Barren	„	3,50	4,00	3,50	4.00	3,50	4.00	3,50	4.00	Metallges. Frkf.-M
177	— — —	Tonne	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	London.
178	— — Blech	kg	7,50	—			7,50	—			de Haën, Hannov.
179	— — Draht	„	7,00	—			7,00	—			„
180	— -oxyd, schwarz, techn.	„	3,50	3,60			3.50	3.60			D
181	— -sulfat, kryst.	100 „	90,00	95,00			90,00	95,00			„
182	— Ammoniumsulfat, kryst.	100 „	90,00	—			90,00	—			de Haën, Hannov.
183	Osmium-Metall	g	4,50	—			4,50	—			„
184	Palladium	„	4,00	—			4,00	—			„
185	Phosphor, gelb (Stangen)	100 kg	340,00	400,00			340,00	400,00			D
186	— rot (amorph)	100 „	450,00	500,00			450,00	500,00			„
187	Platin (Draht)	g	2,60	—							Heraeus, Hanau.
188	Quecksilber-Metall in Flaschen v. 34.5 kg	kg	5,40	—	5,40	—	5,40	—	5,40	—	London.
189	— -chlorid, techn., pulv.	„	5,10	—			5,10	—			de Haën, Hannov.
190	— -chlorür, techn, pulv.	„	6,00	—			6,00	—			„
191	— -sulfid, Zinnober	„	6,60	—			6,60	—			D
192	Rhodium-Metall	g	12,00	—			12,00	—			de Haën, Hannov.
193	Rubidium-Metall, pur.	„	20,00	—			20,00	—			„
194	Ruthenium-Metall, geschm.	„	14,00	—			14,00	—			„
195	Rutil	100 kg	200,00	—			210,00	—			D
196	Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.										—
197	Salpeter, siehe Kaliumnitrat.										—
198	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter		8,00	—			8,00	—			de Haën, Hannov.
199	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			D
200	Säuren: Essigs. Eisessig, 99 bis 100%	100 „	66,00	70,00			66,00	70,00			„
201	— 80%, rein	100 „	53,00	58,00			53,00	58,00			„
202	— 50 „ „	100 „	34,00	39,00			34,00	39,00			„
203	— 50 „ technisch	100 „	29,00	32,00			29,00	32,00			„
204	Fluorwasserstoffs., techn. rein, 55%	100 „	44,00	45,00			44,00	45,00			„
205	— arsenfrei, 40%	100 „	50,00	—			50,00	—			„



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. Mai Preise		16. bis 31. Mai Preise		1. bis 14. Juni Preise		15. bis 30. Juni Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H	N.	H.	
206	Phosphorsäure, glasige	kg	3,10	—			3,10	—			D
207	— chemisch rein. flüssig. 60° Be.	100 kg	172,00	180,00			172,00	180,00			„
208	— roh. 40%	100 „	45,00	50,00			45,00	50,00			„
209	Pikrinsäure, kryst.	100 „	275,00	285,00			275,00	285,00			„
210	Pyrogallussäure, Ph. G. IV.	kg	17,00	17,50			17,00	17,50			„
211	Salicylsäure, synth.	„	32,00	—			32,00	—			„
212	Salpetersäure, techn. rein. 40° Be.	100 kg	34,00	—			34,00	—			de Haën, Hannov.
213	— chlorfrei, gereinigt, 40°	100 „	38,00	—			38,00	—			„
214	Salzsäure, roh, 1,190	100 „	15,00	—			15,00	—			„
215	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	14,00	—			14,00				„
216	— — — 23° Be.	100 „	20,00	—			20,00	—			„
217	Schwefelsäure, roh, 66°	100 „	9,50	—			9,50	—			„
218	— gereinigt, 66° Be., Ph. G. IV.	100 „	24,00	—			24,00	—			„
219	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	11,00	—			11,00	—			„
220	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „	5,00	—			5,00	—			„
221	— — — — 21° Be.	100 „	5,50	—			5,50	—			„
222	— reinste, anhydr.	100 „	90,00	—			90,00	—			„
223	Selen in Stangen	kg	120,00	—			120,00	—			„
224	Silicium, kryst.	„	200,00	—			200,00	—			de Haën, Hannov.
225	— amorph	„	105,00	—	100,00		100,00	—	100,00	—	„
226	Silber-Metall, Blech	„									D
227	— Unze in Pence engl.		$27^{3}/_{16}$	$27^{10}/_{16}$	$27^{6}/_{16}$	$27^{9}/_{16}$	$27^{6}/_{16}$	$27^{9}/_{16}$	$27^{5}/_{16}$	$27^{7}/_{16}$	London.
228	Soda, siehe Natriumcarbonat.										—
229	Steinsalz, siehe Natriumchlorid.										—
230	Strontium-Metall, elektrolyt.	g	26,00	—			26,00	—			D
231	Tellur in Stangen	kg	450,00	—			450,00	—			„
232	Thallium-Metall	„	110,00	—			110,00	—			de Haën, Hannov.
233	Thorium-Metall	g	33,00	—			33,00	—			„
234	Titan-Metall, reinstes	kg	200,00	—			200,00	—			„
235	— — rein.	„	120,00	—			120,00	—			„
236	Uran-Metall	„	800,00	—			800,00	—			„
237	Vanadium-Metall	g	5,00	—			5,00	—			„
238	Wasserglas-Kalilösung, 28° Be.	100 kg	19,00	25,00			19,00	25,00			D
239	— -Natronlösung, 55 bis 50° Be.	100 „	13,00	18,00			13,00	17,00			„
240	Wasserstoff, komp. Bombe	1000 Liter	10,00	—			10,00	—			de Haën, Hannov.
241	Wismut-Metall, käufl.	kg	16,00	—			16,00	—			„
242	— — arsenfrei	„	17,00	—			17,00	—			„
243	Wolfram-Metall, rein, Pulver, 95%	„	4,00	—	4,00	—	3,50	—	3,50	—	„
244	— -säure, rein	„	10,00	—	8,00	—	8,00	—	8,00	—	D
245	Yttrium-Metall	g	14,00	—			14,00	—			de Haën, Hannov.
246	Zink	100 kg	33,00	33,50	33,50	34,00	34,00	34,50	34,00	34,50	Metallges. Frkf.-M.
247	— gew.	Tonne	342,50	350,00	352,75	366,90	355,30	360,00	342,50	358,00	London.
248	— bessere Marken	„	352,70	360,50	363,00	375,80	365,50	370,60	352,80	368,00	„
249	— gewalztes schlesisches	„	430,00	—	430,00	450,00	450,00	—	450,00	—	„
250	Zinn, Straits	Tonne	2413,00	2505,00	2464,00	2661,00	2607,50	2689,00	2607,00	2661,00	„
251	— englisches	„	2474,50	2556,20	2546,00	2720,00	2690,00	2740,00	2670,00	2710,00	„
252	— Ia. raff. in Blöcken } (Marke)	100 kg	236,00	242,00	246,00	262,00	258,00	265,00	258,00	263,00	Roberton & Bense.
253	— Ia. „ „ Stangen }	100 „	238,00	244,00	248,00	264,00	260,00	267,00	260,00	265,00	Zinnwerke Tostedt
254	Zinnober, siehe Quecksilbersulfid.										—
255	Zirkonium-Metall, techn.	kg	400,00	—			400,00	—			de Haën, Hannov.

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 8. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 749. Kissel, Hermann, Dr., Chemiker der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof; durch Max Buchner.

„ 750. Blagden, J. W., Dr., Chemiker der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim, U, 6, 13, durch Max Buchner.

Adressenänderungen.

Nr. 271. Constam, jetzt: Zürich I, Schanzenberg.
„ 577. Haber, jetzt: Karlsruhe, Moltkestr. 31.
„ 673. Pemsel, jetzt: München, Georgenstr. 2.
„ 805. Zehrlaut, jetzt: Dr. phil., Mainz, Deutschhausgasse 6.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 57. | 1. August 1901. | VII. Jahrgang.

ZUR WERTBESTIMMUNG ELEKTRISCHER KRAFT UND ÜBER DIE HERSTELLUNG VON GAS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Vortrag, gehalten auf der Versammlung der Ortsgruppe Zürich der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Bern am 6. Juli 1901.

Von Dr. *O. Schmidt*, Zürich.

Meine Herren! Gelegentlich eines Vortrages auf der Hauptversammlung in Zürich habe ich darauf hingewiesen, dass der Preis elektrischer Kraft, wenn sie in der Form von Calciumcarbid verkauft wird, ein sehr niedriger ist.

Die elektrische Energie wird etwa $^1/_4$ vom Preise des Carbids ausmachen, und wenn letzteres 250 Frcs. per Tonne kostet, so kostet die darin enthaltene Kilowattstunde etwa 1 Cent. Dieses entspricht einem Kraftpreise von etwa 50 Frcs. pro HP. und Jahr.

Auch auf anderem Wege lässt sich der wirtschaftliche Wert elektrischer Kraft bestimmen. Geht man z. B. von der elektrischen Heizung aus, wo die Elektrizität mit der Kohle konkurrieren muss, so sieht man zunächst, dass die Elektrizität bedeutend im Vorteil ist, da man mit ihr einmal jeden beliebigen Wärmegrad erzeugen kann und dann bei ihrer Verwendung auch nichts im Wege steht, was der Ausnutzung des Stromes schädlich sein könnte, solange man dafür sorgt, dass keine unnötigen Verluste durch Wärmeleitung und Strahlung entstehen.

Bei der Benutzung von Kohle zur Wärmeerzeugung muss diese verbrannt werden, und die heissen Feuergase entführen einen guten Teil der Wärme.

Ausserdem kann die Verbrennung von Kohle nur in wenigen Fällen, wie z. B. bei den Hochöfen, in demselben Raume stattfinden, in welchem die Benutzung der Wärme erfolgen soll. Im allgemeinen muss die Wärme noch die Wandungen eines Gefässes durchdringen, um unter entsprechenden Verlusten zu der Stelle zu gelangen, an welcher sie nutzbringend verwendet werden soll.

In den verschiedensten Anwendungen der Heizkraft der Kohle vom Bügeleisen bis zum Stahlschmelzofen ist die wirklich benutzte Wärmemenge sehr weit entfernt von der in der aufgewendeten Menge Kohle enthaltenen.

Die Nutzeffekte dürften von 1 bis 80 % schwanken. Für die gewöhnlichen Heizprozesse des täglichen Lebens, z. B. beim Kochherd, übersteigt der Nutzeffekt selten 20 %, besser sind gut konstruierte Dampfkesselfeuerungen, welche bis zu 67 % ergeben können.

Der Nutzeffekt elektrischer Heizung fängt aber mit 80 % an und erreicht häufig Zahlen, welche von 100 nicht weit entfernt sind.

Will man von einem Durchschnitt sprechen, so kann man etwa annehmen, dass die Kohle 30 %, die Elektrizität 90 % Ausbeute ergiebt.

Die Kalorien, welche die Elektrizität liefert, sind daher im Durchschnitt für die Praxis etwa dreimal so viel wert, als Kohlekalorien.

Für die Verhältnisse der Schweiz, die alle Kohle importieren muss, ist es am vorteilhaftesten, nur hochwertige Steinkohlen oder Koks kommen zu lassen, da in diesen die Kalorien am billigsten sind. Legt man den heutigen Preis für gute Kohlen von etwa 7200 Kalorien mit 40 Frcs. pro Tonne, oder von Koks von etwa 7700 Kalorien mit 50 Frcs. pro Tonne zu Grunde, so findet man bei dem Effekt von 860 Kalorien pro KW.-St., und dem für die Praxis dreifachen Wert dieser Wärme, dass der entsprechende Wert einer KW.-St. 0,781 Cent. ist. Dieses entspräche etwa 40 Frcs. pro HP. und Jahr.

Dieser Wert ist selbstverständlich nicht für alle praktischen Fälle maassgebend, und es muss in jedem einzelnen Falle der Nutzeffekt der entsprechenden Kohlenfeuerung in Betracht gezogen werden. Er dürfte aber für einen kleinen Dampfkessel mit sieben- bis achtfacher Verdampfung zutreffen.

Auch bei der Herstellung von Wassergas mit Hilfe der Elektrizität, womit ich mich kürzlich beschäftigte, kommt man zu einem ähnlichen Wert des Stromes.

Bei diesem Prozesse wird Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet, und beide zu CO und



H_2 zersetzt. Der Prozess ist stark wärmeabsorbierend, da beim Verbrennen von C zu CO nur etwa die Hälfte der Kalorien frei werden, die zur Zersetzung der erforderlichen Menge Wasser nötig sind.

Der Ofen muss also von Zeit zu Zeit durch Einblasen von Luft in die noch glühenden Kohlen wieder frische Wärmezufuhr erhalten.

Vergast man auf diese Weise 12 kg Kohlenstoff, die etwa 13,5 kg Koks entsprechen, zu 42 cbm Wassergas, so sind zur Deckung der fehlenden 28970 Kalorien und aller übrigen Verluste durch abgehendes heisses Gas, Strahlung, Wasserdampferzeugung u. s. w. in den besten Apparaten von Dellwick weitere 8,8 kg Koks erforderlich. Diesen Wärmebedarf durch Elektrizität ersetzt, ergiebt bei einem Nutzeffekt von 80% der elektrischen Heizung einen Aufwand von etwa 42,5 KW.-St., die den oben erwähnten 8,8 kg Koks gleichwertig zu setzen sind. Hierbei sind die Vorzüge, welche das Verfahren durch den zu erzielenden kontinuierlichen Betrieb, die Vereinfachung der Apparate, und die leichtere Bedienung erhält, nur zum kleineren Teile mit berücksichtigt. Den Koks zu 5 Cent. per Kilogramm angesetzt, erhält man einen Kraftpreis von 1,04 Cent. per KW-St., oder etwa 52 Frcs. per HP. und Jahr.

Ich will mich bei diesem Prozesse, welcher für die Schweiz interessant werden kann, noch etwas aufhalten. Die stets fortschreitende Erweiterung der städtischen Gaswerke lässt es nicht vorteilhaft erscheinen, die Anzahl der Retortenöfen, deren Betrieb kostspielig ist, zu vermehren, und anderseits liegt bei dem fortwährend mehr angewendeten Auerschen Glühlicht auch kein Bedürfnis vor, ein besonders stark leuchtendes Gas zu erzeugen.

Solange nun ein vorhandenes Rohrnetz noch ausreichend ist, um grössere Mengen eines kalorisch minderwertigen und spezifisch schwereren Gases zu bewältigen, wird man vorteilhaft dem Gase Wassergas beimischen, welches aus einem Teile des beim Leuchtgasbetrieb gewonnenen Koks hergestellt wird. Dies geschieht, glaube ich, auch in Bern. Man kann mit diesem Wassergaszusatz bis auf 30% gehen, und es ist oft in Fachkreisen die Frage ventiliert worden, ob es nicht angezeigt sei, eventuell ganz zum Wassergasbetrieb überzugehen.

Da durch die Mitverwendung elektrischer Kraft über ein Drittel der erforderlichen Koks erspart werden können, und die Möglichkeit besteht, Wassergas in langen Rohrleitungen unter Druck billig und voraussichtlich billiger als Elektrizität zu leiten, so verdient dieser Prozess für unser Land eine besondere Beachtung.

Es dürfte keine sehr grossen Schwierigkeiten machen, einen Carbidofen so zu gestalten, dass er für die Erzeugung von Wassergas brauchbar wird, oder eine andere entsprechende Vorrichtung billig herzustellen, und es ergiebt sich die Möglichkeit, dass überschüssige Kräfte verwertet werden können, wenn man sie in der Form von Wassergas einem bestehenden Gaswerke zuführt.

Es hätte diese Kombination noch den nicht zu unterschätzenden Vorteil, dass stets ein gleichmässiger Absatz des erzeugten Gases vorhanden ist, denn wenn auch der Gaskonsum zwischen Winter und Sommer sehr stark schwankt, so kann doch die Gasfabrik sich mit ihrer Produktion und ihren Gasometern diesen Schwankungen anpassen und das Elektrizitätswerk, je nach seiner verfügbaren Wassermenge, stets voll beschäftigt lassen.

Man kann in dieser neuen Verwendung von elektrischer Kraft noch einen Schritt weiter gehen und, unter gänzlicher Umgehung der Kohlen, den Gaswerken reinen Wasserstoff zuführen.

Die kalorische Ausbeute der Elektrizität würde unter diesen Umständen allerdings noch um weitere 25% sinken, dagegen würde der Wasserstoff von den Gaswerken besser bezahlt und lieber genommen werden, da er einesteils das Rohrnetz ausserordentlich entlastet und eine bessere Lichtausbeute giebt, als Wassergas; anderseits würde sich auch seine Leitung von dem Elektrizitäts- zum Gaswerk wesentlich billiger bewerkstelligen lassen und so ein guter Teil des Verlustes wieder eingebracht werden.

Dieses interessante Thema weiter zu verfolgen, verbietet die Zeit, und es bliebe übrig, die Frage zu ventilieren, ob es möglich sein wird, in der Schweiz die Elektrizität zu einem so billigen Preise, wie etwa 1 Cent. per KW.-St. zu erhalten.

Nun ist aber über diesen Punkt schon sehr viel Material zusammengetragen, und aus abgeschlossenen Verkäufen von Wasserkräften und



elektrischem Strom für chemische Zwecke ist deutlich zu ersehen, dass ein Preis, wie der oben genannte, bei nicht von vornherein zu teuren Anlagen immerhin noch eine ausreichende Verzinsung und Amortisation der Anlage übrig lässt, vorausgesetzt, dass die Kraft dauernd konsumiert wird.

Sogar bestehende Elektrizitätswerke, welche teuere Kraftanlagen besitzen und einen guten Teil ihrer Leistungsfähigkeit in Form von Licht und motorischer Kraft zu besseren Preisen abgesetzt haben, würden in der Lage sein, den in der Nacht oder zu gewissen Tagesstunden noch verfügbaren Strom in Form von Gas abzugeben und ihre Rechnung dabei zu finden.

Die vorhandenen Gasometer der bestehenden Gasfabriken bilden ein bequemes Reservoir für diese sonst brach liegenden Kräfte, und jede weitere Verwendung vorhandener Kraft bedeutet ein Ersparnis an Kohlen, für die dem Lande erhebliche Summen entzogen werden.

(Eingegangen: 18. Juli.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Einfluss von Temperatur, Druck, der Grösse der Anoden und von häufig gebrauchten Lösungen auf den Niederschlag des Silbervoltameters. J. F. Merill. Phys. Rev. **10**, 167—174 (1900). Der Luftdruck hat bis 103 Atmosphären keinen Einfluss. Auch bei Temperaturverschiedenheiten bis 90° findet Verf. keinen Einfluss. Der Niederschlag bei 0° ist feinkörnig und schneeweiss, bei 90° grobkörnig und grau. Gebrauchte Silbernitratlösungen ergaben einen 1,16mal so grossen Niederschlag als frisch hergestellte, nach sehr häufigem Gebrauch konnten 1,7fache Niederschläge erhalten werden. Die Anodengrösse ist ohne Einfluss. H. D.

AKKUMULATOREN.

Für **Masseplatten** macht H. H. Strecker (Engl. Pat. Nr. 9351 [1899]) den Vorschlag, Mennige oder ähnliche höhere Oxyde des Bleies zu verwenden; derartige Platten sollen einerseits genügend hart und anderseits doch sehr porös ausfallen, weil beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure eine Umsetzung vor sich geht, welche durch die Gleichungen

$$Pb_3O_4 + 2H_2SO_4 = PbO_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O,$$
$$Pb_4O_5 + 3H_2SO_4 = PbO_2 + 3PbSO_4 + 3H_2O$$

veranschaulicht wird und bedingt, dass die Platten nicht so hart und undurchdringlich werden wie bei Verwendung von Bleiglätte PbO, aus der lediglich Bleisulfate sich bilden. E.

In den meisten Fällen ist durch Versuche nachgewiesen, dass ein Zusatz organischer Substanzen bei der Pastierung die Haltbarkeit der Akkumulatorplatten nicht verbessert, sondern verschlechtert. Es erscheint darum wenig aussichtsvoll, wenn in dem Engl. Pat. Nr. 19112 (1899) von C. F. Stendebach und H. M. F. Reitz Zuckersyrup oder im Engl. Pat. Nr. 15017 (1899) von H. Weymersch Pyridin und verdünnter Alkohol für **Pastierungszwecke** empfohlen wird. E.

GALVANISCHE ELEMENTE.

Die Erfindung von R. Krayn (D. R.-P. Nr. 116837 von 1899) betrifft ein **Kippelement**,

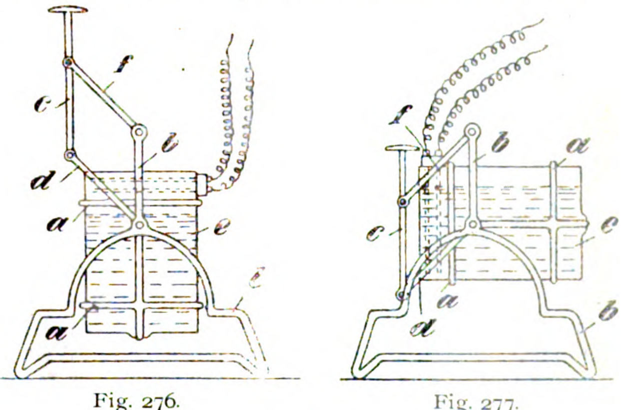


Fig. 276. Fig. 277.

welches in bekannter Weise durch Drehung um einen rechten Winkel in und ausser Betrieb gesetzt werden kann. Die Einrichtung erhellt aus Fig. 276 und 277. E.

H. J. Dercum beschreibt im D. R.-P. Nr. 114483 (1898) ein kompliziert gebautes **Zink-Kohle-Chromsäureelement** mit mehreren Zink- und Kohleplatten, dessen technische Brauchbarkeit daran scheitern dürfte, dass die Bedingung, die gleichartigen Platten durch vom Elektrolyten nicht angreifbare Metalle leitend zu verbinden, wohl nicht erfüllbar ist. E.

Dr. J. P. Fontaine (D. R.-P. Nr. 116412 von 1899) schlägt für **Zweiflüssigkeitsbatterieen ein Diaphragma** vor, welches sogar gegen Natron-

lauge einerseits, Salpetersäure anderseits, dauerhaft sein soll. Ein durchlochter Cylinder aus Celluloïd oder Hartkautschuk ist bekleidet mit Pappe und darüber mit einer Gewebeschicht (Baumwolle?). Das Gewebe steht in Berührung mit der Lauge, das Celluloïd mit der Säure. E.

METALLE.

Eine neue Verwendung von Calciumcarbid. (Electr. Wold **87**, 925). Geelmuyden hat festgestellt, dass die meisten Pyrite, Antimonide, Sulfide sich durch Calciumcarbid reduzieren lassen, und dass die flüchtigen Metalle dabei sublimieren. Bullier hat das Verfahren weiter ausgearbeitet und gefunden, dass sulfidische Erze sich mit etwa 90 $^0/_0$ Ausbeute durch Calciumcarbid reduzieren lassen. Er schmilzt Kupfersulfid mit einem geeigneten Flussmittel, was sich in einem einfachen Gebläseofen schon bei 1500^0 erreichen lässt, und fügt die theoretische Menge Calciumcarbid hinzu; das Calciumsulfid geht in die Schlacke, und der gewonnene Kupferregulus ist fast frei von Schwefel. Bei der Reduktion von Kiesen bilden sich zwei scharf getrennte Schichten. Die obere ist kohlehaltiges Eisen, die untere Kupfer. Befinden sich Zink oder andere flüchtige Metalle in den Erzen, so wird eine Vorlage vorgelegt, in der sich die Metalle kondensieren. Die Reduktion von Kupferpyriten erfordert etwas mehr als 80 Carbid auf 100 Erz, bei Kupfersulfid Carbid zu Erz etwa 1 : 2. H. D.

Gold- und Silberproduktion der Welt. Aus den von The Engineering and Mining Journal **71**, 776—778 mitgeteilten Tabellen seien folgende Zahlen wiedergegeben. 1900 wurden im ganzen 385103,2 kg Gold gefördert (Wert 255924654 Dollars), gegen 468695 kg im Jahre 1899 (Wert 311505947 Dollars) und 432327,4 kg im Jahre 1898 (Wert 287327833 Dollars). Der Rückgang ist dem südafrikanischen Krieg zuzuschreiben, da die Produktion in Transvaal von 109782 kg 1899 auf 10847 kg zurückgegangen ist. Am stärksten beteiligt an der Produktion im Jahre 1900 sind die Vereinigten Staaten mit 117611 kg, Australien mit 110550 kg, Canada mit 42008 kg, Russland mit 34744 kg, Mexiko mit 14158, Indien mit 13937 kg und Transvaal mit 10847 kg. In Europa sind ausser Russland zu nennen Ungarn mit 3008 kg, England mit 188, Italien mit 113, Schweden mit 106 und Deutschland mit 112 kg.

Die Silberproduktion wuchs von 5529024 kg im Jahre 1899 (Wert 105900116 Dollar) auf 5681363 kg für 1900 (112205742 Dollar). Ueber 100000 kg haben geliefert: Vereinigte Staaten 1852564, Mexiko 1794168, Australasien 437412, Bolivia 324490, Peru 205000, Deutschland 194188, Spanien 183802, Chile 179552, Canada 138300 kg. H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

In letzter Zeit sind verschiedene Vorschläge für die **Glasfabrikation** im elektrischen Ofen gemacht worden. Es ist fraglich, ob es jemals gelingen wird, hier in Konkurrenz mit dem althergebrachten Verfahren zu treten, es sei denn, um bei der Herstellung ausserordentlich hoch schmelzender Gläser, die für manche Zwecke erwünscht sind und sich im Glasofen nicht mehr erzeugen lassen, das erste Einschmelzen des Rohmateriales zu erleichtern. Ein solches Produkt ist bisher gelegentlich[1]) nach tagelangem Erhitzen des Glassatzes im Hartfeuerporzellanofen erschmolzen worden. Hierbei ist die Masse natürlich, wie in jedem Glasofen, einem im Vergleich zum Schmelzprozess sehr ausgedehnten Läuterungsprozess unterworfen, der zur Erzeugung eines tadellos klaren Glases unerlässlich ist, der sich aber im elektrischen Ofen schon mit Rücksicht auf den Strompreis wohl schwerlich wird ausführen lassen. Die Erfinder übersehen zumeist diese wichtige Phase, oder finden sich, wie das erste der im folgenden beschriebenen Verfahren zeigt, in einer wenig Vertrauen erweckenden Weise mit ihr ab.

Lühne, **Verbesserung an elektrischen Oefen zur Fabrikation von Glas und dergl.** (Engl. Patent Nr. 24148 von 1899). Der Ofen (siehe den Querschnitt Fig 278) besteht aus dem Herd H, den Lichtbogenzonen L_1 und L_2, dem Kanal K und dem Sammelraum S, A und M. Das Rohmaterial wird durch das verstellbare Prisma P so verteilt, dass es zu beiden Seiten der negativen Elektrode E_n gleichmässig herabrieselt. Diese besteht aus einem langen Kohlenstabe von quadratischem Querschnitt und ist in der Längsrichtung durchbohrt. Die positiven Elektroden E_p sind in zwei Reihen rechts und links von E_n nebeneinander angeordnet und werden durch automatisch arbeitende Regulatoren eingestellt. Die Lichtbögen bilden so gewissermaassen zwei lange Bänder zu beiden Seiten der negativen Elektrode. Die Düsen in der Ofenwand, durch welche die positiven Elektroden eingeführt sind, haben eine trichterförmige Gestalt, so dass abfallende Kohleteilchen nach aussen gelangen, ohne die geschmolzene Masse zu verunreinigen. Diese fällt auf den Boden des Kanales K, gleitet dort über hochschmelzende Leiter zweiter Klasse $N_1 N_2$, welche, um die Masse leichtflüssig zu erhalten, durch

[1]) Zum Beispiel aus einem bei Garsitz (in Thüringen) zu Tage liegenden, schwach kobalthaltigen Thonerdesilikat.



einen elektrischen Strom erhitzt werden, tropft in den ringförmigen Raum *S* ein und fliesst von da über den Vorsprung *v* durch *A* und die Kanäle *r* nach *M*, von wo aus sie durch das Werkloch *W* abgezogen werden kann. Durch das Rohr *B* werden brennbare Gasgemische, z. B. Knallgas (!), eingeblasen, deren Flamme die Schmelze im Fluss erhalten soll. Die Abgase werden durch Heizkanäle um den Sammelraum herumgeführt und entweichen durch den Schornstein *R*. Durch die Bohrung der negativen Elektrode wird, zwecks Kühlung dieser, Luft geblasen; soll eine stärkere Erhitzung erzielt werden, so wird Wasserstoff eingeblasen, der durch kleine seitliche Bohrungen entweicht und an der Grenze der Lichtbogenzone verbrennt.

Die Substanz fällt sicherlich so rasch durch den Lichtbogen hindurch, dass sie nur zum

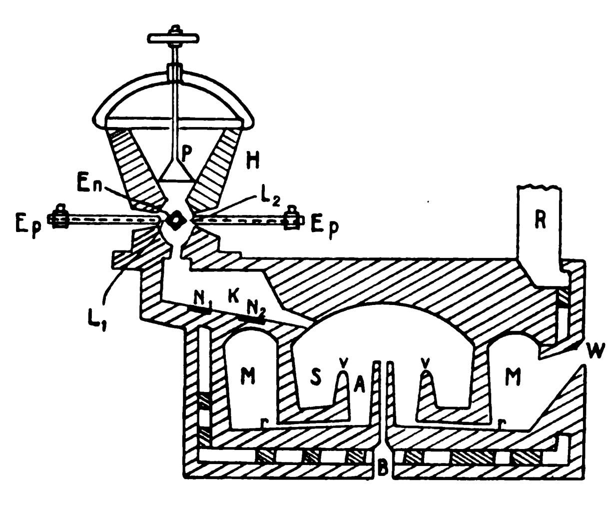


Fig. 278.

Teil geschmolzen in *K* anlangen wird. Die Leiter zweiter Klasse, deren Erhitzung bei den hier erforderlichen Dimensionen einen sehr beträchtlichen Energieaufwand verlangt, werden rasch zu Grunde gehen, da eine Umsetzung mit dem Glasflusse und auch mit der Unterlage, in welche sie eingebettet sind, eintreten muss. Der Abbrand der Kohlen wird, trotz der gegenteiligen Versicherungen Lühnes, nicht regelmässiger sein, als bei ähnlichen Prozessen, und die teure negative Elektrode wird oftmaliger Erneuerung bedürfen. Ausserdem ist eine Beimischung von Teilchen der Elektroden zur Schmelze ebenso wie bei dem Beckerschen Verfahren zur Glaserzeugung (diese Zeitschrift **5**, 417) zu befürchten[1]), denn es ist bekannt, dass Kohleteilchen im Lichtbogen in der Richtung des positiven Stromes wandern; diese werden die Glasmasse verunreinigen. — In Köln hat sich eine Gesellschaft gebildet, welche sich mit der Verwertung der Becker erteilten Patente befasst. Interessante Beiträge zur Kenntnis der Glasbereitung auf elektrischem Wege hat Bermbach veröffentlicht (Elektrotechn. Anzeiger **1900**, 1565, 2151, 2251 und 2392).

1) Vergl. auch D. R.-P. Nr. 91732.

Ein zweites **Verfahren zur Herstellung von Glas auf elektrischem Wege** rührt von Voelker her (Engl. Patent Nr. 12672 von 1900, siehe die Fig. 279). Durch Transportschnecken, die in der Figur nicht wiedergegeben sind, wird der Glassatz aus Einfülltrichtern den Elektroden *EE* zugeführt, zwischen denen er im Lichtbogen schmilzt. Die Schmelze fliesst nach einem Kessel ab, in welchem sie durch die

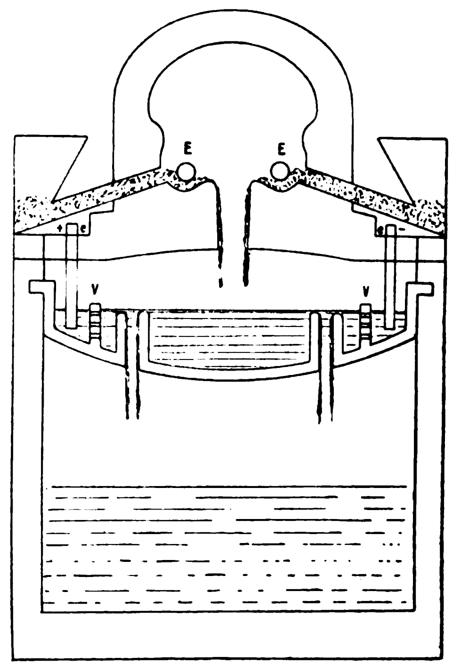


Fig. 279.

Wärmewirkung eines elektrischen Gleichstromes im Fluss erhalten wird. Dieser wird durch die Elektroden *ee* zugeführt. Damit abfallende Kohleteilchen die Schmelze nicht verunreinigen oder färben können, sind die Elektrodenräume durch Siebplatten *v v* gegen den übrigen Kesselraum abgeschlossen; der klare Glasfluss fliesst durch Ueberlaufröhren ab.

Gleichstrom wird in der Schmelze eine wohl meist unwillkommene Elektrolyse hervorrufen. Hier wie bei Lühne wäre Wechselstrom jedenfalls angebrachter —y.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Studentisches Arbeitsamt. An der Technischen Hochschule zu Charlottenburg hat das Präsidium der dortigen Wildenschaft mit Erlaubnis des Herrn Rektors durch Errichtung eines studentischen



Arbeitsamtes eine ganz neuartige Einrichtung getroffen, auf die jetzt bei Anbruch der grossen akademischen Ferien besonders hingewiesen sei. Während der Ferien suchen bekanntlich viele Studenten aller Studienrichtungen, Architekten sowohl wie Maschinen- und Bau-Ingenieure, eine Anstellung in technischen Betrieben als Zeichner, Konstrukteure oder Rechner, viele benutzen diese Zeit auch zur praktischen Arbeit. Auch während der Studienzeit selbst sind viele Studierende genötigt, sich einen Nebenerwerb durch technische und andere Arbeiten zu verschaffen. Alle, die in ihren Betrieben solche Hilfskräfte brauchen oder Volontärstellen offen haben, werden hiermit gebeten, sich an das oben genannte Präsidium zu wenden, das stets geeignete Herren nachweisen kann. Bemerkt sei noch, dass die Vermittlung unentgeltlich erfolgt.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Nachtrag aus den Monaten Mai und Juni 1901.

Ausgelegt am 17. Mai 1901:

Diesler, Koblenz, Verfahren zur Darstellung von Carbiden. D. 9206 vom 19. 8. 98. Kl. 12i.

Langbein, Niederlössnitz bei Dresden, Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalien. Zusatz zu Patent 109533. L. 14412 vom 19. 6. 00. Kl. 12i.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. C. 8914 vom 21. 3. 00. Kl. 12n.

Bruno, Rom, Sammlerelektrode. B. 25639 vom 6. 10. 99. Kl. 21b.

Erny, Halle a. S., Galvanisches Element, bei welchem die stabförmige Kohlenelektrode am Boden und im Deckel festgesteckt ist. E. 7274 vom 19. 11. 00. Kl. 21b.

Knoeschke, Leipzig, Elektrodenmasse für Stromsammler. K. 18426 vom 3. 8. 99. Kl. 21b.

Ludwigsen, Kopenhagen, Positive Polelektrode für galvanische Elemente. L. 13946 vom 26. 1. 00. Kl. 21b.

Wiegand, Philadelphia, Zweipolige Sammlerelektrode. W. 16371 vom 5. 6. 00. Kl. 21b.

Walloch, Berlin, Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. W. 16770 vom 3. 10. 00. Kl. 48a.

Am 20. Mai 1901:

The Sulfide Corporation Limited, London, Vorrichtung zur nassen magnetischen Aufbereitung. S. 13758 vom 27. 10. 99. Kl. 1b.

— Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung. S. 13759 vom 27. 10. 99. Kl. 1b.

Deutsche Magnalium-Gesellschaft m. b. H., Berlin, Verfahren zur Herstellung von dichten Gussstücken aus Legierungen von Aluminium und Magnesium durch schnelle Wärme-Entziehung. D. 10376 vom 15. 1. 00. Kl. 31c.

Weiskopf & Co., Morchenstern in Böhmen, Verfahren zur Herstellung von Kupferspiegeln auf Glas. W. 16241 vom 28. 4. 00. Kl. 32b.

Am 23. Mai 1901:

Swinburne, London, Verfahren zum Behandeln von Schwefelerzen. Zusatz zu Patent 116863. S. 13157 vom 9. 12. 99. Kl. 40a.

Taquet, Argenteuil, Verfahren zur Verarbeitung von Zinksulfatlaugen. T. 7303 vom 5. 1. 01. Kl. 40a.

Heimann, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines alkalisch reagierenden Versilberungsmittels. H. 25045 vom 15. 12. 00. Kl. 48b.

New Process Coating Company, Vorrichtung zum Verzinken eiserner Gegenstände in einem auf einem Bleibade ruhenden Zinkbade. N. 5102 vom 5. 3. 00. Kl. 48b.

Am 30. Mai 1901:

Saline Schweizerhalle von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle bei Basel, Verfahren zur Reinigung von Soole; Zusatz zur Anmeldung S. 12326. S. 14077 vom 21. 9. 00. Kl. 12l.

Am 3. Juni 1901:

Ganelin, Berlin, Verfahren zum Aufschliessen von natürlichen oder vorbereiteten oxydischen Erzen und dergl., insbesondere von blei- oder silberhaltigen Erzen. G. 13907 vom 24. 10. 99. Kl. 40a.

Krause, Altendorf, Rheinland, Verfahren und Vorrichtung zum Vorbereiten für das Löten von Aluminium mit Aluminium oder mit anderen Metallen. K. 18868 vom 29. 11. 99. Kl. 49f.

Am 6. Juni 1901:

Rhodin, Manchester, Verfahren zur Aufschliessung von Feldspat. R. 13997 vom 15. 2. 00. Kl. 16.

Am 10. Juni 1901:

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung technisch eisenfreier rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung eiserner Absorptionsapparate. B. 28290 vom 22. 12. 00. Kl. 12i.

Frank, Charlottenburg, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. F. 12014 vom 1. 7. 99. Kl. 12i.

Bühne, Freiburg i. B., Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. B. 27569 vom 27. 8. 00. Kl. 21b.

Lenz, Berlin, Verfahren zur Herstellung von eckigen gerippten Kästen aus Blei. L. 14709 vom 18. 9. 00. Kl. 49i.

Am 17. Juni 1901:

von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle bei Basel, Verfahren zur Darstellung von Bittersalz aus Soole. S. 13112 vom 27. 11. 99. Kl. 12m.

Darmstädter, Darmstadt, Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, aus schwefelhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten. D. 10110 vom 18. 9. 99. Kl. 40a.

Am 20. Juni 1901:

Hofmann, Berlin, Verfahren zur Regenerierung von Sammlerelektroden. H. 23472 vom 26. 1. 00. Kl. 21b.



Sperry, Cleveland, Batteriegefäss aus Hart- oder Weichgummi mit hohen Bodenrippen. S. 14173 vom 19. 3. 00. Kl. 21 b.

Columbus, E. G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., Vorrichtung zum Hindurchführen zu galvanisierender Bleche durch ein elektrolytisches Bad mittels eines endlosen Förderbandes. C. 8923 vom 24. 3. 00. Kl. 48a.

Am 24. Juni 1901:

Chemische Fabrik Innerste-Thal, Langelsheim a. H., Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. C. 9447 vom 24. 11. 00. Kl. 40a.

Betts, Lansingburgh, Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium oder dessen Legierungen. B. 28031 vom 12. 11. 00. Kl. 48b.

Patenterteilungen.

Erteilt am 20. Mai 1901:

Teter und Heany, Philadelphia, Elektrisches Wasserfilter. Nr. 122018 vom 3. 1. 00. Kl. 12d.

Bresler, Delft, Verfahren zur Herstellung von Strontiumkarbonat aus Strontiumsulfat; Zusatz zu Patent 120317. Nr. 121973 vom 2. 12. 99. Kl. 12m.

Sinell, Berlin, Sicherung an elektrischen Koch- und Heizapparaten gegen Ueberhitzung. Nr. 121981 vom 7. 7. 00. Kl. 21 h.

Beringer, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung eines als weisse Deckfarbe geeigneten Schwefelzinks unter gleichzeitiger Gewinnung von Rhodansalzen. Nr. 122067 vom 15. 10. 99. Kl. 22f.

Popp, Nürnberg, Verfahren zum Ueberziehen von Zink-, Stahl- und dergl. Blechen und Körpern mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege. Nr. 122072 vom 27. 2. 00. Kl. 48a.

Am 28. Mai 1901:

Ludvigsen, Kopenhagen, Verfahren zur Herstellung von Batteriegefässen aus Pappe. Nr. 122268 vom 27. 1. 00. Kl. 21 b.

Boehm, Berlin, Feuersicherer isolierender Ueberzug aus schwer schmelzbaren Oxyden oder Salzen u. s. w. Nr. 122296 vom 10. 10. 99. Kl. 21 c.

de Mare, Brüssel, Elektrolytischer Stromunterbrecher. Nr. 122295 vom 17. 12. 99. Kl. 21 g.

Keller, Paris, Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden. Nr. 122271 vom 28. 6. 00. Kl. 21 h.

Brünjes, Langelsheim a. H., Verfahren zum Aufschliessen von zink- und baryumhaltigen Kupferschlacken. Nr. 122091 vom 15. 5. 00. Kl. 40a.

Clark, Cincinnati, Verfahren zur Gewinnung der Metalle aus oxydischen oder gerösteten, sulfidischen, zinkischen Mischerzen. Nr. 122207 vom 30. 1. 00. Kl. 40a.

Wieland, Ulm, Verfahren zur Vereinigung von aus Kupfer, Alumiuium oder ähnlichen Metallen oder deren Legierungen bestehenden Drähten, Platten und dergl. Nr. 122137 vom 13. 12. 99. Kl. 49f.

Am 3. Juni 1901:

Aluminium- und Magnesiumfabrik, Hemelingen, Verfahren zum Legieren von Magnesium mit Metallen und Metalllegierungen. Nr. 122312 vom 16. 12. 00. Kl. 40b.

Am 10. Juni 1901:

Ivanof, Petersburg, Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Erzen. Nr. 122637 vom 27. 11. 98. Kl 18a.

von der Forst, Münster i. W., Verfahren zur Herstellung verzierter Blei- oder galvanischer Verglasungen. Nr. 122661 vom 21. 1. 00. Kl. 32b.

Kirpatrick-Picard, London, Verfahren zur Verhüttung von zusammengesetzten Schwefelerzen, insbesondere von bleireichen Zinkerzen. Nr. 122663 vom 23. 6. 00. Kl. 40a.

Jaubert, Paris, Verfahren zur Herstellung von Kalium-Natriumlegierungen im Vakuum. Nr. 122544 vom 3. 10. 00. Kl. 40b.

Bourdillon, Verfahren zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge. Nr. 122545 vom 15. 12. 99. Kl. 48a.

Krack, Pforzheim, Verfahren zur Herstellung leitender Ueberzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke. Nr. 122664 vom 26. 4. 00. Kl. 48a.

Finkelstein, Leipzig, Verfahren zur Herstellung von wasserdichten und säurefesten Gefässen und Isolierkörpern. Nr. 122587 vom 14. 6. 00. Kl. 80b.

Am 17. Juni 1901:

Koch, Chemnitz, Vorrichtung zur Entnahme von Gleichstrom aus einer Wechselstromquelle. Nr. 122728 vom 29. 5. 00. Kl. 21 d.

New Process Coating Co., Vorrichtung zum Verzinken langgestreckter Gegenstände. Nr. 122837 vom 21. 8. 0 . Kl. 48b.

Engels, Essen, Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Ueberzuges aus Karborundum. Nr. 122840 vom 15. 4. 00. Kl. 80b.

Am 24. Juni 1901:

Labois und Castelnau, Paris, Windaufbereitungsverfahren für Erze, Kohle und dergl. Nr. 123129 vom 24. 1. 00. Kl. 1 a.

Société des Inventions Jan Szczepanik & Co., Wien, Verfahren und Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung von Erzen und dergl. Nr. 123087 vom 30. 6. 00. Kl. 1 b.

Poetzold, Kopenhagen, Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 122884 vom 10. 1. 00. Kl. 21 b.

Deutsche Thermophor-A.-G., Berlin, Termophor mit elektrischer Heizung. Nr. 123100 vom 22. 11. 98. Kl. 21 h.

NEUE BÜCHER.

Elektrochemisches Praktikum. Von R. Lorenz. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen. 1901. XIV und 234 Seiten mit 90 Abbildungen im Text.

Dass die Pflege der Elektrochemie unter den verschiedenen Disciplinen der Chemie von besonderer Wichtigkeit ist, scheint heute allgemein anerkannt. Einerseits rührt dies von der praktischen Bedeutung des Gegenstandes her, anderseits aber erfordert sowohl die praktische wie wissenschaftliche Bethätigung des Elektrochemikers eine so eingehende Vertrautheit mit physikalischen Mess- und Denkmethoden, dass hier die Ausbildung des Chemikers in neue und ungewohnte Bahnen gedrängt wird. Die Litteratur bot bisher keinen Führer, der das ganze Gebiet der Elektrochemie für die Laboratoriumspraxis behandelt hätte, und deshalb ist



das vorliegende Buch eine freudig zu begrüssende Ausfüllung dieser Lücke, zumal es die Erfahrungen einer längeren Unterrichtsthätigkeit in sich schliesst.

Im ersten Teile werden als Vorübungen die mehr physikalischen Aufgaben behandelt, welche die Vertrautheit mit Apparaten und Messmethoden vermitteln sollen. Der zweite Teil enthält die Uebungsaufgaben zur Darstellung chemischer Präparate auf elektrolytischem Wege; der dritte Teil giebt die elektroanalytischen Uebungen. Neu und besonders verdienstlich sind die letzten beiden Teile, welche die mannigfachen Anwendungen der Nernstschen osmotischen Theorie der galvanischen Potentialdifferenzen für die Stromerzeugung und die Stromverwendung darstellen.

So viel über die Anlage des Buches; was die Durchführung des Programms betrifft, so steht sie durchaus auf dem Boden praktischer Erfahrung und dem moderner wissenschaftlicher Anschauungen. Die Anführung einer grossen Reihe von oft gebrauchten Daten und Tabellen, die Beschreibung der Apparate und ihrer Bezugsquellen sind Dinge, welche das Buch auch ausserhalb des Unterrichts im Laboratorium willkommen machen. An Mängeln ist dem Referenten nichts Wesentliches aufgefallen: in § 83 hätte wohl der empirische Faktor zur Umrechnung des Bleisuperoxydhydrats auf Blei angegeben werden können; zu vermissen erscheint die Besprechung des Kapillarelektrometers, dafür hätte eine grössere Zahl von Druckfehlern fehlen dürfen. Doch dies sind kaum mehr wie Aeusserlichkeiten.

Das Buch ist jedem Jünger wie Lehrer der Elektrochemie angelegentlich zu empfehlen, es ist inhaltlich gut, didaktisch geschickt und behandelt alle für die Elektrochemie wichtigen Gebiete; eine weite Verbreitung wird ihm daher nicht fehlen. R. A.

Einführung in das physikalische Praktikum. Von Dr. M. Rudolphi. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen. 1900. VIII und 136 Seiten mit 43 Textfiguren. Preis gebunden 3,20 Mk.

Das vorliegende Buch stellt sich nicht die Aufgabe, alle wichtigen Messungen der praktischen Physik zu behandeln, sondern nur die elementarsten und häufigsten derselben so eingehend darzustellen, wie es für den physikalischen Anfänger und den Nichtphysiker erforderlich ist, um sich zur Not ohne die Anleitung eines Lehrers zu behelfen. Eine Reihe zweckmässiger Figuren erleichtert das Verständnis des Textes, der seinem Ziele in bester Weise gerecht wird. So werden z. B. eine Reihe physikalischer Hilfsapparate, wie die Schubleere (nicht Schublehre!) u. s. w., besprochen, deren Handhabung man sonst selten beschrieben findet, und denen der Anfänger deshalb oft hilflos gegenübersteht. Ob das Buch einem Bedürfnis entgegenkommt, braucht hier nicht erörtert zu werden; es genügt zu konstatieren, dass es sein Thema in einwandfreier Weise behandelt und deshalb eine Empfehlung verdient. R. A.

Die Bedeutung der physikalischen Chemie für den Schulunterricht. Von Dr. M. Rudolphi. Habilitationsvortrag in Darmstadt. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen. 1900. 20 Seiten. Preis 0,60 Mk.

An geschickt gewählten Beispielen wird die Bedeutung der physikalischen Chemie für alle Zweige der exakten Naturwissenschaften dargelegt und daran die gewiss zu beherzigende Forderung geknüpft, dieser Wissenschaft in den Lehrerexamina zum mindesten den Platz eines fakultativ statt Mineralogie gültigen Faches einzuräumen. Noch mehr wäre allerdings zu wünschen und zu hoffen, dass die physikalische Chemie nicht mehr als ein der Chemie gegenüberzustellendes Fach, sondern als ein unerlässlicher Bestandteil derselben erachtet würde. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 15. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 751. Hafen, Maximilian, Ingenieur, Wien I, Singerstr. 22; durch Otto Prelinger.
„ 752. Dressel, Dr. O., Chemiker der Farbenfabriken, Leverkusen bei Mülheim a. Rh.
„ 753. Erste Oesterr. Ammoniak-Soda-Fabrik der Jaworznoer Steinkohlen-Gewerkschaft, Szczakowa, Galizien; durch S. Pick.
„ 754. Behrend-Accumulatoren-Werke, G. m. b. H., Frankfurt a. M., Eschersheimer Landstrasse 26; durch Harry Wehrlin.
„ 755. Sigrist, Jacques, Zürich V, Plattenstr. 52.

Ausgetreten.

Nr. 605. Wüste & Rupprecht.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 58. 8. August 1901. VII. Jahrgang.

BESTIMMUNG DER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN EINIGER KÖRPER DER PYRIDIN- UND PIPERIDINREIHE NACH DRUDES METHODE.

Von *R. Ladenburg*.



Da ich mich in der günstigen Lage befand, eine Reihe homologer Körper aus der Gruppe der Pyridine und Piperidine zur Verfügung zu haben, so untersuchte ich sie in Bezug auf ihre Dielektrizitätskonstante, in der Hoffnung, zwischen ihr und der Konstitution der Körper eine Beziehung zu finden. Wie diese Arbeit zeigen soll, ist mir dies auch, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, gelungen.

Unter den Methoden zur genauen Messung der Dielektrizitätskonstante (D. E.) von Flüssigkeiten nehmen wohl die von Nernst[1]) und von Drude[2]) angegebenen die erste Stelle ein. Zwar besitzt die Nernstsche Methode, zumal durch die Verbesserungen, die sie in letzter Zeit durch B. B. Turner[3]) erfahren hat, eine grössere Genauigkeit, $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ pro Mille, als die zwei von Drude angegebenen, namentlich als die zweite, deren Genauigkeit von Drude als 1 bis $1^1/_2$ % bezeichnet wird[4]). Dennoch habe ich mich bei der Untersuchung der D. E. der Pyridine und Piperidine der zuletzt genannten Methode bedient, weil dieselbe eine so ausserordentlich geringe Menge von Flüssigkeit, $^1/_4$ ccm ungefähr, beansprucht, die ausserdem bei der Untersuchung nicht verloren geht. Und dieser Punkt war von besonderer Wichtigkeit, da mir von einigen Flüssigkeiten nur sehr geringe Mengen zur Verfügung standen.

Zur Aichung der Skala bediente ich mich der von Drude selbst angegebenen Mischungen von Aceton mit Wasser und Aceton mit Benzol. Mit Hilfe dieser Aichflüssigkeiten erhielt ich nebenstehende Kurve (Fig. 280), in verkleinertem Maassstabe gezeichnet, die für den grösseren Drudeschen Kolben[5]) bei einer Wellenlänge in Luft von ungefähr 70 cm und 22° C. gilt. Als Ordinaten sind die Einstellungen der Skala, als Abscissen die D. E. eingetragen.

Um diese Kurve auf ihre Richtigkeit zu prüfen, untersuchte ich die D. E. einiger schon von Drude geprüfter Flüssigkeiten und fand Resultate, die in Tabelle I zusammengestellt sind. ε_{22^0} bedeutet darin die von mir bei 22° beobachteten D. E., ε_ϑ (*D*) und ε_{22^0} (*D*) die von Drude bei ϑ^0 gefundenen, bezüglich auf 22° umgerechneten D. E. der Substanzen. Die letzte Kolonne enthält die Differenz *D* der betreffenden D. E. in Prozenten.

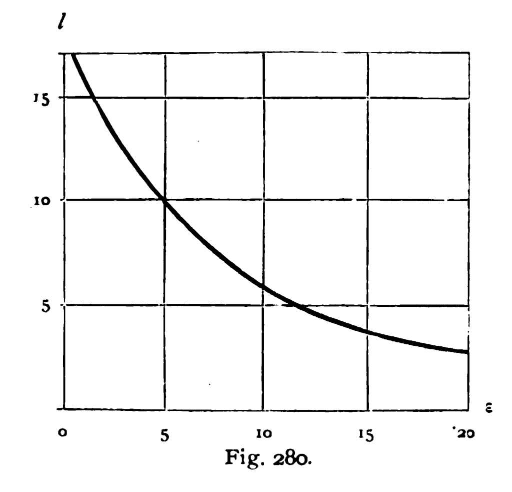


Fig. 280.

Tabelle I.

Substanz	Formel	ε_{22^0}	$\varepsilon_\vartheta(D)$	ϑ^0	$\varepsilon_{22^0}(D)$	D
Toluol	$C_6 H_5 CH_3$	2,32	2,31	21°	2,31	0,5%
O-Hylol	$C_6 H_4 (CH_3)_2$	2,52	2,57	17°	2,55	1,5%
Amyläther	$(C_5 H_{11})_2 O$	2,88	2,93	21°	2,92	1,4%
Aethylformiat	$HCOOC_2H_5$	8,09	8,27	19°	8,17	1%
Bromäthyl	$C_2 H_5 Br$	8,90	8,90	18°	8,77	1,6%

Die Differenzen liegen zwischen 0,5% und 1,6% und entsprechen der nach Drude möglichen Genauigkeit. Deshalb darf ich wohl annehmen, dass die D. E. der von mir untersuchten Substanzen höchstens Fehler von 2% besitzen.

Die zur Untersuchung benutzten Körper wurden mir sämtlich aus der Sammlung des hiesigen Chemischen Instituts zur Verfügung gestellt. Sie wurden alle vor der Untersuchung

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **14**, 622 (1894).

2) Zeitschr. f. phys. Chemie **23**, 267 (1897).

3) Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 383 (1900).

4) Coolidge giebt eine Verbesserung der Drudeschen Methode an, die sogar eine Genauigkeit von 1 bis 2‰ ermöglichen soll (Wied. Ann. **69**, 125).

5) Zeitschr. f. phys. Chemie **23**, 285, Fig. 6b.

durch Kali getrocknet, und bei denjenigen Körpern, für welche keine Garantie der Reinheit vorhanden war, der Siedepunkt kontrolliert, resp. durch Fraktionierung vollkommene Reinheit erzielt. Letztere sind in der späteren Tabelle II durch Angabe des Siedepunktes, bei dem sie destilliert wurden, gekennzeichnet. Nur diejenigen Substanzen, deren Siedepunkt mit dem in der Litteratur angegebenen übereinstimmte und die konstant siedeten, wurden bei der Untersuchung benutzt [1]).

Wie wichtig diese Vorsicht war und wie grosse Fehler Verunreinigungen hervorrufen können, zeigte sich bei der Untersuchung des α-Pipecolin, dessen mir übergebene Menge zur Reinigung nicht ausreichte. Dieses Präparat zeigte eine D. E. von 3,05, eine Zahl, die die weiter unten genauer behandelte Beziehung zwischen D. E. und Konstitution der untersuchten Körper vollkommen würde gestört haben, indem dann Coniin und α-Pipecolin dieselbe D. E. hätten. Deshalb wurde dieser Körper von neuem nach der in den Annalen der Chemie [2]) angegebenen Methode absolut rein dargestellt. Der so erhaltene Körper zeigte nun eine D. E. von 3,56 und 3,54, je nachdem der bei 116⁰ oder 117⁰ siedende Teil untersucht wurde, ein Resultat, das die Regelmässigkeit sehr gut bestätigt. Eine, das Aufleuchten der Röhre irgendwie beeinträchtigende Absorption, konnte bei keinem der Körper konstatiert werden.

In Tabelle II sind nun die D. E. der untersuchten Substanzen bei der Temperatur 22⁰ zusammengestellt. Die erste Kolonne enthält die Namen der Substanzen, die zweite ihre Konstitutionsformel, die dritte die Siedepunkte der destillierten Körper und die vierte ihre D. E. ε_{22^0} bei 22⁰.

Diese Tabelle zeigt deutlich einen Zusammenhang der D. E. mit der Konstitution, indem die Körper mit substituierten *H*-Atomen eine niedrigere D. E. zeigen als die Ausgangskörper. Die Abnahme wächst mit der Anzahl der

1) Trimethylpyridin, Trimethylpiperidin und *N*-Methyl-α-Pipecolin konnten, der geringen vorhandenen Menge wegen, nicht destilliert werden, und ihre D. E. können deshalb grössere Fehler als die der anderen Körper besitzen. Sie sind in der Tabelle II mit einem Ausrufungszeichen (!) gekennzeichnet.

2) l. c. 247, 1 (1888).

Tabelle II.

Substanz	Formel	Siedepunkt	ε_{22^0}
Pyridin	H H H H H N		12,56
α-Picolin	H H H H CH_3 N	128⁰	9,46
β-Picolin	H H CH_3 H H N	141⁰–143⁰	10,71
α-Aethylpyridin	H H H H CH_2CH_3 N		8,56
α-Conyrin	H H H H $CH_2CH_2CH_3$ N		7,36
α-Isopropylpyridin	H H H H $CH<{CH_3 \atop CH_3}$ N	156⁰	7,68
αβ'-Methyläthylpyridin	H C_2H_5 H H CH_3 N	174⁰	7,95
αα'-Lutidin	H H H CH_3 CH_3 N		7,23
s-Trimethylpyridin	CH_3 H H CH_3 CH_3 N		6,64!
Piperidin	H_2 H_2 H_2 H_2 H_2 NH	104⁰–106⁰	4,33
α-Pipecolin	H_2 H_2 H_2 H_2 HCH_3 NH	116⁰, 117⁰	3,55
d-Coniin	H_2 H_2 H_2 H_2 $CH_2CH_2CH_3$ NH H	164⁰–165⁰	3,03
α-Isopropylpiperidin	H_2 H_2 H_2 H_2 $CH<{CH_3 \atop CH_3}$ NH H	155⁰–156⁰	2,95
s-Trimethylpiperidin	HCH_3 H_2 H_2 HCH_3 CH_3 NH H		3,06!

Substanz	Formel	Siedepunkt	ε_{22^0}
N-Methyl-piperidin	H_2; $H_2 \bigcirc H_2$; $H_2 \bigcirc H_2$; NCH_3	106°—107°	2,90
N-Aethyl-piperidin	H_2; $H_2 \bigcirc H_2$; $H_2 \bigcirc H_2$; NCH_2CH_3	127°-128°	2,49
N-Isopropyl-piperidin	H_2; $H_2 \bigcirc H_2$; $H_2 \bigcirc H_2$; $NCH<^{CH_3}_{CH_3}$	148°	2,26
N-Methyl-α-pipecolin	H_2; $H_2 \bigcirc H_2$; $H_2 \bigcirc HCH_3$; NCH_3		2,17!

C-Atome im eingeführten Alkyl und mit der Zahl der ersetzten H-Atome, während sie mit dem Abstande des Alkyls vom N-Atom eine geringere wird, so dass die am N eingeführten Alkyle die grösste Abnahme veranlassen.

Tabelle III zeigt die prozentische Abnahme der D. E., die durch Einführung eines bestimmten Alkyls in eine bestimmte Substanz, auf welche auch die Abnahme berechnet ist, hervorgerufen wird.

Es hat also, unter Berücksichtigung von 1 bis 2 % Fehler, die Einführung einer CH_3-Gruppe in α-Stellung dieselbe Wirkung, ob eine CH_3-Gruppe schon vorhanden ist oder nicht, und

Tabelle III.

Einführung der Gruppe:	in die Substanz	Prozentuale Abnahme, auf die letztere berechnet
a) CH_3 in α-Stellung	Pyridin	24,7 %
CH_3 „ α- „	α-Picolin	23,6 „
CH_3 „ β- „	Pyridin	14,7 „
CH_3 „ γ- „	$\alpha\alpha$-Lutidin	8 „ (!)
CH_2CH_3 in α-Stellung	Pyridin	31,8 „
CH_2CH_3 „ β- „	α-Picolin	15,9 „
$CH<^{CH_3}_{CH_3}$ „ α- „	Pyridin	38,8 „
$CH_2CH_2CH_3$ in α-Stellung	Pyridin	41,4 „
$2\,CH_3$ in α-Stellung $+ CH_3$ „ γ- „	Pyridin	47,1 „ (!)
b) CH_3 in α-Stellung	Piperidin	18 %
$CH_2CH_2CH_3$ in α-Stellung	Piperidin	30 „
$CH<^{CH_3}_{CH_3}$ in α- „	Piperidin	31,8 „
$2\,CH_3$ in α-Stellung $+ CH_3$ „ γ- „	Piperidin	29,3 „ (!)
c) CH_3 am N	Piperidin	33 %
CH_2CH_3 am N	Piperidin	42,5 „
$CH<^{CH_3}_{CH_3}$ am N	Piperidin	47,8 „
CH_3 am N	α-Pipecol.	38,8 „ (!)

es verhält sich annähernd die Abnahme, die man für die Einführung von CH_3 erhält, zu der, die man für die Einführung von C_2H_5, zu der, die man für die Einführung von C_3H_7 erhält, ebenso, wenn diese Einführung in α-Stellung geschieht, als wenn sie in β-Stellung und als wenn sie am N selbst geschieht.

Breslau, Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 23. Juli.)

ÜBER GLEICHGEWICHTSZUSTÄNDE AN GASELEKTRODEN.

Von *E. Bose*.


Auf Grund der Gasgesetze und der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung kann man sich in ziemlich einfacher Weise ein anschauliches Bild von dem Mechanismus einer Gaskette machen, wie ich dies an anderer Stelle ausführlich auseinandergesetzt habe[1]). Die einzige Gaselektrode nun, an der in den gebräuchlichen Lösungen, wässrigen Lösungen von Säuren und Alkalien, sich wohl nur der einfache, der Theorie zu Grunde liegende Vorgang abspielt, ist die Wasserstoffelektrode. Bei den nächst Wasserstoff für Gaselektroden gebräuchlichsten Gasen (Sauerstoff und Chlor) spielen schon Nebenreaktionen mit, die zwar, wie wir sehen werden, die theoretische Wirkungsweise nicht zu beeinflussen brauchen, aber bei der experimentellen wie theoretischen Behandlung der Gaselektroden die höchste Beachtung verdienen. Ich beschränke mich der Einfachheit halber lediglich auf die typischsten Fälle der Gaselemente; nämlich die Grovesche Gaskette, das Wasserstoff-Sauerstoffelement:

$Pt \mid H_2 \mid$ Wässrige Lösung, sauer oder alkalisch (z. B. verdünnte H_2SO_4- oder KOH-Lösung) $\mid O_2 \mid Pt,$

und die Chlorknallgaskette, das Wasserstoff-Chlorelement:

$Pt \mid H_2 \mid$ wässrige Lösung von Salzsäuregas $\mid Cl \mid Pt.$

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **34**, 701 (1900).



In beiden Fällen wird hier die Wasserstoffelektrode zu keinerlei Komplikationen Anlass geben, denn man kann beliebig lange, auch bei Gegenwart von platiniertem Platin, Wasserstoff durch Lösungen von H_2SO_4, KOH oder HCl leiten, ohne dass deswegen chemische Veränderungen sich vollziehen. Die Wirksamkeit des Gases tritt erst gleichzeitig mit der elektromotorischen Thätigkeit ein.

Wesentlich anders gestalten sich die Verhältnisse an den Anoden, wo sich ausser der Stromlieferung noch andere, zum Teil recht unbequeme Nebenreaktionen abspielen. Hier befinden sich nämlich die Gase, Sauerstoff oder Chlor, nicht ohne weiteres mit dem Elektrolyten, den wässrigen Säure- oder Alkalilösungen

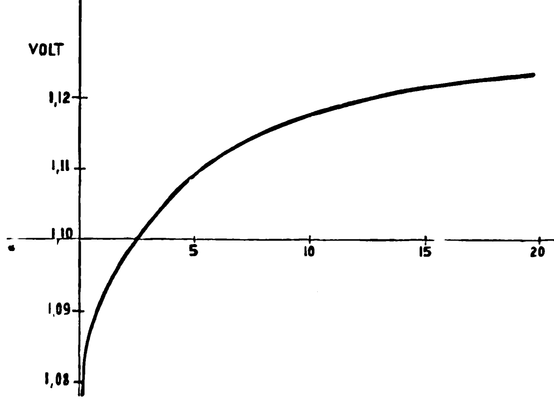


Fig. 281.

in einem, oder der Salzsäure im anderen Falle, im Gleichgewicht, sondern das System strebt erst einem Gleichgewichtszustande unter Bildung neuer Substanzen zu. Was nun die neu auftretende Substanz betrifft, so scheint hier die Sache beim Chlor am klarsten zu sein, indem es sich wesentlich nur um die Herstellung einer gewissen Gleichgewichtskonzentration von unterchloriger Säure handelt.

Es wirkt nämlich das gasförmige Chlor auf das Lösungsmittel Wasser ein unter Bildung von Salzsäure und unterchloriger Säure:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO.$$

Bei der Einstellung dieses Gleichgewichts, das übrigens bei gangbaren Salzsäurekonzentrationen nur bis zu minimalen Hypochlorit-Ionenmengen führt, kann das Elektrodenmetall die Rolle des Katalysators spielen, wenigstens beim Verlauf der Reaktion von rechts nach links, da die entgegengesetzte Reaktion, als zwischen Ionen verlaufend, des Katalysators nicht bedarf.

Wesentlich schwieriger, oder jedenfalls dunkler, liegen die Verhältnisse an der Sauerstoffelektrode, und der Verfasser, der seinerseits sich speziell das Studium der Sauerstoffelektrode ausgewählt hatte, da er hier von Komplikationen nach Art der Chlorelektrode frei zu sein hoffte, kann nur erklären, dass seine diesbezüglichen Erwartungen gröblich enttäuscht wurden.

Betrachten wir die hier vorliegenden Verhältnisse einmal genauer. Suchen wir eine Platinelektrode mit Sauerstoff zu sättigen, so erreicht das Potential nicht schnell seinen Endwert, wie das bei Wasserstoffelektroden der Fall ist, sondern steigt tagelang immer noch langsam weiter an, wie das die folgenden Zahlenreihen nebst Kurve (Fig. 281) zeigen, und wie das auch aus andern, schon früher veröffentlichten Beobachtungsreihen von mir selbst[1]), als auch aus denen von Wilsmore[2]) hervorgeht.

Tabelle I.

Zeit	E		
25. Okt. 12^h30			1,0857
26. „ 12		1,10106	1,0988
2. Nov. 12—1	1,09271	1,09194	
3. „ 10—11	1,11113	1,11228	1,1119
$3^1/_2$—$4^1/_2$	1,11493	1,11402	1,1139
4. „ 5—6 nachm.	1,11644	1,11709	1,1172
10—$10^1/_2$ abends	1,07785	1,07903	
5. „	1,10200	1,10294	
6. „ 7—8 abends.	1,12124	1,12027	1,1130
7. „ 5 „	1,11126	1,11177	1,1113
8. „ 9—10 „	1,11744	1,11752	1,1186
9. „ 9 „	1,11967	1,11911	1,1194
11. „ 4—5 „	1,12147	1,12173	1,1212
12. „ 4—5 „	1,12299	1,12118	1,1219
14. „ 5—6 „	1,12248	1,12340	1,1212
9 „			1,1209
15. „ 10—11 „	1,12276	1,12351	1,1210

Nun hat Wilsmore nachgewiesen, dass die Lösung in der Umgebung einer Sauerstoffelektrode nach mehrtägiger Sättigung stets die Reaktionen des Wasserstoffsuperoxydes zeigt, und dass die Elektrode der Gegenwart dieses Stoffes ihr erhöhtes Oxydationspotential verdankt.

Es scheint hier also das System Sauerstoff — Wasser einem Gleichgewichtszustande zuzustreben, der eine gewisse leicht nachweisbare, also nicht ganz unbeträchtliche Gleichgewichts-

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 701 (1900).

2) l. c.

konzentration von Hydroperoxyd verlangt. Bei der Herstellung dieses Gleichgewichtes wirkt augenscheinlich das platinierte Platin der Elektrode als Katalysator. Es fände demnach hier Bildung von Wasserstoffsuperoxyd als freiwillig verlaufender Vorgang statt, d. h. es ginge etwa die Reaktion:

$$H_2O + O \rightleftarrows H_2O_2,$$

oder

$$2H_2O + O_2 \rightleftarrows 2H_2O_2$$

im Sinne von links nach rechts vor sich. Nun ist aber anderseits bekannt[1]), dass Wasserstoffsuperoxyd durch Platin praktisch vollständig in Sauerstoff + Wasser zerlegt wird, dass also die Reaktion im Gegenteil von rechts nach links, also gerade in entgegengesetzter Richtung sich abspielt. Da beide Vorgänge aber von selbst verlaufen, so muss es sich notgedrungen um zwei verschiedene Arten von Hydroperoxyd handeln, denn andernfalls müsste, falls die eine Reaktion dem wirklichen Gleichgewichte zustrebte, die andere über dasselbe hinausführen, ihr Zustand sich also vom Gleichgewichtszustande selbstthätig entfernen. Demnach dürfte es unabweislich sein, wenigstens zwei Arten von Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen, wofern es sich überhaupt als richtig erweist, die an der Sauerstoffelektrode sich bildende Substanz von höherem Oxydationspotential als Wasserstoffsuperoxyd zu bezeichnen. Das bisher bekannte Hydroperoxyd weist nämlich stets ein niedrigeres Oxydationspotential auf, als Sauerstoff von Atmosphärendruck, wie von Glaser und Wilsmore beim Studium der Sauerstoffelektrode gefunden worden ist.

Nun hat allerdings Haber letzthin in mehreren Abhandlungen, namentlich in der überaus interessanten Zusammenstellung: „Ueber die Autoxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente“[2]) das Verhältnis des Hydroperoxyds zur Gaskette behandelt und speziell die Ansicht geäussert, dass Wasserstoffsuperoxyd-Elektroden mit höherem Oxydationspotential als Sauerstoff durch einen anderen Vorgang charakterisiert seien, der durch die Gleichung:

$$2F(+) + 2OH' \rightleftarrows H_2O_2$$

dargestellt werde, während die Wirkungsweise des Reduktionsmittels Wasserstoffsuperoxyd durch die Gleichung:

$$2F(-) + 2H^{\cdot} + O_2 \rightleftarrows H_2O_2$$

charakterisiert wird.

Hiernach hätte es den Anschein, als ob ein und derselbe Körper H_2O_2 in beiden Fällen vorhanden wäre. Da aber zwischen den drei Substanzen H_2O, O_2 und H_2O_2 notgedrungen nur ein Gleichgewichtszustand existieren kann, es also nicht denkbar ist, dass zwischen diesen drei Substanzen ceteris paribus derselbe Vorgang einmal in einem, ein zweites Mal in entgegengesetztem Sinne verlaufen kann, so dürfte die Habersche Annahme, dass es sich wohl hier nur um ein Hydroperoxyd handelt, nicht aufrecht zu erhalten sein. Dagegen wäre es sehr wohl möglich, dass es trotzdem zwei Verbindungen der Formel H_2O_2 gäbe, dass also etwa das Oxydationsmittel und das Reduktionsmittel Hydroperoxyd als zwei isomere Formen existieren. Möglicherweise aber handelt es sich auch bei dem Oxydationsmittel Hydroperoxyd um eine andere, sauerstoffreichere Verbindung, eine Möglichkeit, die schon von Berthelot vorausgesehen ist, und die durch die Untersuchungen von Bach[1]) sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die definitive Entscheidung über die Zusammensetzung und Konstitution dieses Wasserstoffsuperoxyds von höherem Oxydationspotential, sowie das gegenseitige Verhältnis der beiden Verbindungen zu einander wird noch eingehendster Untersuchung bedürfen. Für die Existenz zweier verschiedener Verbindungen spricht aber besonders das Auftreten deutlicher Umwandlungsreaktionen; z. B. der Nachweis des Zerfalls von Substanz mit höherem Oxydationspotential unter dem Einfluss von Temperaturerhöhung, wie das bei Elementen mit glatten Platinelektroden eintrat.

Die Tabelle II giebt den Verlauf eines solchen Versuches wieder, der gleichzeitig durch Fig. 282 veranschaulicht wird. Der freiwillige Potentialabfall unterhalb der Umwandlungstemperatur erfolgt ohne Katalysator, wie man sieht, ausserordentlich langsam und würde zum oberen Werte der Gaskette, etwa 1,13 bis 1,14 Volt führen, während durch die Umwandlung das

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **31**, 258 (1892).

2) Diese Zeitschr. **7**, 441 (1900).

1) Bach, Arch. des scienc. phys. nat. **10**, 5 (1900).



Tabelle II.

Nr. der Beobachtung	Datum	Zeit	E. M. K. Volt	Temperatur
1	9. Januar	6h 9'	1,4965	17,0
2	9. „	6 22	3	17,8
3	10. „	9 30	856	17,8
4	10. „	12 18	60	17,8
5	10. „	4 6	42	18,5
6	10. „	7 20	05	18,1
7	11. „	9 5	02	18,7
8	14. „	9 25	761	17,6
9	24. „	11 46	741	17,4
10	8. Februar	6 0	681	17,6
11	12. März	4	1,44655	17,1
12	13. „	9 30	5137	13,2
13	25. „	10 25	3447	20,0
14	25. „	10 40	3242	24,3
15	25. „	11 17	2931	30,8
16	25. „	11 55	2765	34,9
17	25. „	12 25	2640	38,1
18	25. „	12 50	2577	41,8
19	25. „	1 26	2515	45,8
20	25. „	3 48	2364	50,1
21	25. „	4 16	2136	52,9
22	25. „	4 33	2062	55,0
23	25. „	4 53	1,41926	58,1
24	25. „	5 7	943	60,0
25	25. „	5 23	808	62,4
26	25. „	6 12	1,40964	69,9
27	25. „	6 31	379	72,1
28	25. „	6 49	1,39698	73,0
29	25. „	6 52	496	73,1
30	26. „	8 45	1,18589	57,0
31	26. „	9 15	7866	59,9
32	26. „	9 28	514	61,4
33	26. „	9 49	300	64,0
34	26. „	10 1	059	65,0
35	26. „	10 31	1,16805	68,0
36	26. „	11 6	435	71,6
37	26. „	11 42	165	73,2
38	26. „	12 19	1,15518	73,7
39	26. „	12 50	1,14725	75,8
40	26. „	2 35	1,12102	81,1
41	26. „	4 25	1,01870	88,1
42	26. „	5 11	0,96983	90,2
43	26. „	5 31	0,94410	91,3
44	26. „	7 27	1552	88,0
45	27. „	8 48	0,88229	75,9
46	27. „	9 31	7898	72,0
47	27. „	10 07	7601	68,0
48	27. „	11 03	7331	61,9
49	27. „	11 27	7236	59,7
50	27. „	12 05	7194	56,8
51	27. „	6 0	6770	45,6
52	28. „	8 35	5462	20,5
53	29. „	10 04	2129	19,5
54	30. „	9 59	0,78056	19,1
55	20. Mai	10 0	0,59944	17,0

Oxydationspotential in ein Reduktionspotential umgeschlagen ist.

Ausserdem ist noch bei der Wasserstoff-Sauerstoffkette folgendes zu erwähnen. Während bei der Chlorknallgaskette die Gegenwart des Chlorwasserstoffes als des Reaktionsproduktes unbedingt erforderlich ist und also in der Regel ein anderer Elektrolyt nicht anwesend sein wird, liegt die Sache bei den Gasketten mit Bildung des Lösungsmittels deshalb anders, weil die reinen Lösungsmittel sämtlich sehr schlechte Elektrolyte sind und demgemäss die Kette in praxi nie aus den Gasen und dem reinen Lösungsmittel allein aufgebaut werden kann. Es ist vielmehr stets die Gegenwart noch eines anderen Elektrolyten erforderlich, der nun ebenfalls zu Nebenreaktionen Veranlassung geben kann. So verläuft an der Sauerstoffelektrode in Schwefelsäure sicher spurenweise die Reaktion:

$$2 H_2SO_4 + O \rightleftarrows H_2O + H_2S_2O_8,$$

und zwar besonders erheblich in konzentrierten Säuren, wo die aktive Masse des Wassers stark verkleinert ist. Bei der Elektrolyse von genügend konzentrierter H_2SO_4 entsteht ja die Ueber-

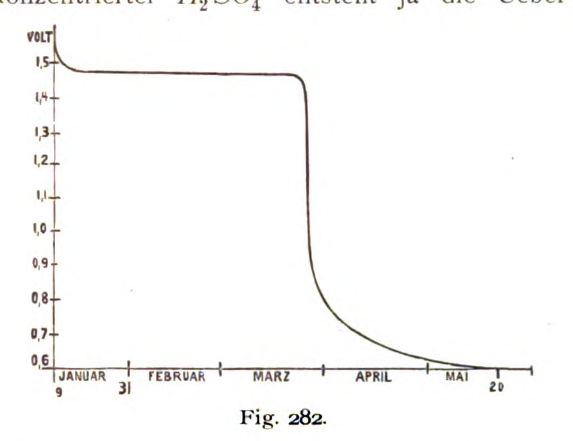


Fig. 282.

schwefelsäure in grossen Mengen. Diese Substanz vermag nun ebenfalls, gleichwie das Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd, der Sauerstoffelektrode ein höheres Oxydationspotential zu erteilen, zumal nach Untersuchungen Traubes[1]) auch Ueberschwefelsäure und Hydroperoxyd durch eine Gleichgewichtsbeziehung in Verbindung stehen, z. B.

$$H_2S_2O_8 + 2 H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + 2 H_2SO_4.$$

Im Anschluss an diese noch ausserordentlich eingehender Untersuchung bedürftigen Verhältnisse dürften hier wohl einige Bemerkungen über die Namengebung von Elektroden am Platze sein. Soll ich eine von Sauerstoff bespülte Platinelektrode in H_2SO_4-Lösung als Sauerstoffelektrode oder als Wasserstoffsuperoxydelektrode oder gar als Persulfatelektrode bezeichnen? Alle drei Stoffe sind sicherlich an ihr vorhanden. Soll ich eine von Chlor be-

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 1518 (1889).

spülte Platinelektrode als Chlor- oder als Hypochloritelektrode ansprechen? Auch hier sind beide sicherlich vorhanden.

Die Beantwortung der Frage kann zweifelhaft erscheinen, solange es sich um Gleichgewichtszustände und den Ruhezustand des betreffenden Elementes handelt. Zu dem Gleichgewichtszustande kann ich nun aber auf verschiedenen Wegen gelangen, je nach der Substanz, von welcher ich bei der Herstellung der Elektrode ausgehe. Solange der Endzustand also noch nicht erreicht ist, werde ich jedenfalls die Elektrode nach dem Ausgangsstoff bezeichnen müssen, da dieser es ja ist, welcher ihr zur Zeit sein Potential aufprägt. Im Falle des Gleichgewichtszustandes können wir jede der am Gleichgewichte teilnehmenden Substanzen als maassgebend für das Potential ansehen, und es ist dann lediglich „façon de parler", mit welchem Namen ich die Elektrode bezeichnen will. Am einfachsten und richtigsten dürfte es aber auch dann wohl sein, sie nach dem jeweiligen Ausgangsmaterial zu bezeichnen. Arbeitet nun eine Elektrode reversibel, d. h. unter Aufrechterhaltung des Gleichgewichtszustandes, so werde ich sie zweifellos nach der Substanz benennen müssen, durch deren Zufuhr ich das Gleichgewicht aufrecht erhalte. Die Konzentration aller übrigen am Gleichgewicht beteiligten Substanzen bleibt ja konstant, und die Elektrode wird gerade durch die Zufuhr und den Verbrauch einer bestimmten Substanz gekennzeichnet. Dies ist auch der Grund, weshalb die Theorie der Gaselektroden bei Erhaltung von Gleichgewichtszuständen durch diese selbst nicht beeinflusst wird.

Habe ich also eine von Chlorgas bespülte Elektrode, an der die Gleichgewichtskonzentration von Hypochlorit vorhanden ist, und die z. B. keine Arbeit leistet, also stromlos ist, so wird es einerlei sein, ob ich sie Chlorelektrode oder Hypochloritelektrode nenne. Arbeitet aber die Elektrode, und halte ich den Gleichgewichtszustand durch Zu- oder Abfuhr von Chlorgas aufrecht, so ist sie eine Chlorelektrode. Halte ich dagegen etwa durch Fortnehmen oder Zufügen von Hypochlorit die Elektrode im alten Zustande, während die Gasphase unverändert bleibt, so habe ich eben eine Hypochloritelektrode[1]).

Ganz analog verhält es sich mit Elektroden, die von Sauerstoffgas umspült werden. Ist das Gleichgewicht noch nicht erreicht, so sind es noch Sauerstoffelektroden. Haben sich die Gleichgewichtskonzentrationen an Hydroperoxyd und z. B. an Ueberschwefelsäure eingestellt, so ist die Bezeichnungsweise beliebig, wird aber wohl am besten nach der Ausgangssubstanz erfolgen. Arbeitet die Elektrode, so ist sie durch die verbrauchte oder erzeugte Substanz charakterisiert, welche ich zur Beibehaltung desselben Gleichgewichtszustandes zufüge oder fortnehme.

Die Frage nach der Benennung von Elektroden, an denen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Substanzen stattfinden, erledigt sich also in einfacher Weise.

1) Vergl. Akunoff, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 354 und Müller, ebenda **7**, 750 (1901).

(Eingegangen: 24. Juli.)

NEUERE ARBEITEN ÜBER SAMMLER AUS ANDEREN METALLEN ALS BLEI.

Von Dr. *St. v. Lasczynski.*



Die einzige galvanische Kombination, die ausserhalb des Bleisammlers ernstlich in Frage kam, der Zink-Kupferoxydulsammler, scheint endgültig abgethan zu sein. Die Oxyde des Kupfers besitzen nicht denjenigen Grad der Unlöslichkeit, um in Alkali oder sonst irgend welchem Elektrolyten als positives Elektrodenmaterial dienen zu können, es sei denn, dass die Ladung solcher Platten unter peinlichen Vorsichtsmaassregeln geschehe. Aber auch in diesem Falle wird fast jeder Elektrolyt nach längerem Stehen Spuren von Kupfer aufnehmen. Ist dies aber geschehen, so scheidet sich an der Kathode, mag sie aus Zink oder einem ähnlich wirkenden Metall bestehen, Kupfer in pulveriger Form ab und bewirkt Lokalaktion, Selbstentladung, ja Unmöglichkeit der Ladung. Die allererste Bedingung also für einen Sammler, der aus zweierlei Metallen besteht, ist absolute



Unlöslichkeit des Anodenmetalles im Elektrolyten.

In einem 1898 in Deutschland angemeldeten Patente (von welchem weiter unten die Rede sein wird) hat E. Jungner aus Stockholm als Depolarisator das Silberperoxyd (Ag_2O_2) vorgeschlagen, eventuell ein Gemisch davon mit anderen, in Alkali unlöslichen Metalloxyden, wie Mangandioxyd u. a. Dies ist an sich gewiss kein schlechter Gedanke; Silberperoxyd ist ein recht kräftiger Depolarisator, und auch das aus Peroxyd bei der Entladung entstehende Oxydul liefert eine nur wenig niedrigere Potentialdifferenz, so dass das Verhältnis des disponiblen Gesamtsauerstoffs zum toten Gewicht sehr günstig ist. Für die Bedürfnisse der Praxis dürfte aber der Gebrauch des Silbers (wenn auch in Gemisch mit anderen Metalloxyden) etwas zu teuer sein. Zwar bleibt der Metallwert des Sammlers in jedem Falle erhalten, aber sowohl die hohen Anschaffungskosten, wie auch die Zinsen davon werden dem Akkumulator bei seiner Konkurrenz mit dem Bleisammler schwerlich zu statten kommen. — In einem Zusatzpatente Jungners wird das Verfahren zur Herstellung von Silberperoxydplatten beschrieben; das Prinzip desselben besteht wesentlich darin, ein Gitter oder Drahtnetz mit geschmolzenem Chlorsilber zu füllen und dieses hierauf zu metallischem Silber zu reduzieren; alsdann wird das poröse Silber mit Hilfe des Stromes in Peroxyd verwandelt.

Von grösserer Tragweite ist der Vorschlag T. v. Michalowskis, als positives Elektrodenmaterial Nickeloxyd (Ni_2O_3) zu verwenden. Neu ist dieser Gedanke (wie auch der vorhergehende) nicht, da schon in den 80er Jahren in einer Patentschrift von A. Dun (Frankfurt a. M.) neben fast allen existierenden Metalloxyden auch Nickeloxyd erwähnt ist. Es gebührt aber Michalowski das Verdienst, zuerst auf die thermischen Eigenschaften des Nickeloxyds hingewiesen zu haben, welche diesen Körper vor allen anderen auszeichnen. In der That entsteht das Nickeloxyd aus dem Oxydul unter Wärmeabsorption; es ist eine endothermische Verbindung. Bei seiner Reduktion zu Oxydul, also bei der Entladung des Sammlers, wird es daher nicht nur keine Wärme verbrauchen, sondern im Gegenteil seine Bildungswärme abgeben; da nun erfahrungsgemäss bei den meisten galvanischen Kombinationen mit Alkali als Elektrolyt die elektromotorische Kraft der Zelle von der Temperatur unabhängig ist, so wird auf Grund der Thomsenschen Formel (die man in solchen Fällen ohne weiteres anwenden kann) das Nickeloxyd als Depolarisator von allen Oxyden die höchste erreichbare elektromotorische Kraft liefern. So hat z. B. das Zinkoxyd eine Bildungswärme aus Zn und O, welche nach der Thomsenschen Formel einer elektromotorischen Kraft von 1,80 Volt entspricht. Bei dem Zink-Kupferoxydulsammler wird bei der Entladung eine Wärmemenge entsprechend 0,95 Volt zur Reduktion von Cu_2O verbraucht, so dass nunmehr eine Klemmenspannung von 0,85 Volt übrig bleibt. Bei dem Element $Zn \mid KOH \mid Ni_2O_3$ dagegen kommen zu den durch die Oxydation des Zinks gelieferten 1,80 Volt noch etwa 0,04 Volt aus der positiven Wärmetönung der Reduktion des Nickeloxyds hinzu.

I

$$\begin{array}{r} Zn + O = 1{,}80 \text{ Volt} \\ \underline{Cu_2O - O = -0{,}95 \text{ Volt}} \\ E = 0{,}85 \text{ Volt.} \end{array}$$

II

$$\begin{array}{r} Zn + O = 1{,}80 \text{ Volt} \\ \underline{Ni_2O_3 - O = +0{,}04 \text{ Volt}} \\ E = 1{,}84 \text{ Volt.} \end{array}$$

Die Rechnung stimmt mit der Beobachtung vollkommen überein; das Element $Zn \mid KOH \mid Ni_2O_3$ hat eine elektromotorische Kraft von 1,84 Volt. Eine Zu- oder Abnahme der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Beide Oxyde des Nickels sind in alkalischer Lauge absolut unlöslich, d. h. wenigstens mit chemischen Reagentien darin nicht nachweisbar.

Es genügt indessen offenbar noch nicht, alles dieses festgestellt zu haben, um brauchbare Nickeloxydelektroden herzustellen — wie anno dazumal, wo man sich in Patentschriften damit begnügte, die positive Elektrode (ein Kupferblech oder ähnliches) mit einer Paste des betreffenden Oxydes zu umgeben und zu trocknen, worauf die Elektrode gebrauchsfertig sein sollte. Im Gegensatz zu dieser, uns heute etwas naiv anmutenden Auffassung wissen wir, dass man mit ebensolchem Erfolge die Elektrode mit Sand

oder Glaspulver umgeben könnte. Es würde zu weitläufig sein, die Versuche zu beschreiben, welche zum Zwecke der Herstellung von Nickeloxydelektroden unternommen wurden; es sei nur erwähnt, dass von den bei Blei gebräuchlichen Methoden manche wegen der so verschiedenen Eigenschaften beider Metalle überhaupt nicht angewendet werden konnten, andere wieder sich nicht zu einer fabrikmässigen Herstellung eigneten. Auch die Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydanoden können auf Nickel nicht übertragen werden. Die allgemeinste Methode schliesslich, die Formation nach Planté, ist bei kompaktem Nickel überhaupt nicht anwendbar, bei porösem aber nur dann, wenn die Porosität schon so gross ist, dass die Dauerhaftigkeit und Solidität der Elektroden stark beeinträchtigt wird.

Endlich wurde ein Verfahren gefunden, welches, was Entwicklungsfähigkeit anbelangt, wohl allen anderen, die eventuell noch gefunden werden mögen, überlegen sein dürfte. Das Prinzip desselben besteht darin, zunächst eine Nickel-Zinklegierung elektrolytisch auf Drahtnetze niederzuschlagen. Die Legierung ist ein festes, graues, glänzendes Metall; sie ist brüchig bei grösserem Zinkgehalt, dagegen etwas elastisch, wenn der Zinkgehalt nur etwa 10 bis 20 % beträgt. Durch die näheren Bedingungen der Elektrolyse ist es möglich, das Verhältnis der beiden Metalle genau auf die gewünschte Zahl einzustellen. Als Träger der Legierung dient ein dünnes Nickeldrahtgewebe; dasselbe wird nach der Elektrolyse in konzentrierte Alkalilauge hineingestellt, welche das Zink der Legierung infolge von Lokalaktion unter Wasserstoffentwicklung löst. Es bleibt ein festes und kompaktes Nickelskelett zurück mit molekularen Poren an Stelle des Zinks. Diese Poren werden nun nach einem Spezialverfahren mit Nickeloxyd gefüllt. So hergestellte Platten stehen in der Mitte zwischen Planté- und Gitterplatten; ein Gitter ist wohl vorhanden, nämlich das poröse Nickel; seine Maschen sind aber von molekularen Dimensionen, so dass fast jedes Molekül Nickeloxyd mit dem Träger in Berührung ist. Die Platten verhalten sich dementsprechend wie Plantéplatten, d. h. sie können ohne Schaden mit sehr starken Strömen geladen und entladen werden. Die bisher erzielte Kapazität beträgt 25 Amp.-Stunden pro Kilogramm positiver Elektrode bei einem Entladungsstrom von 20 Amp. — dem üblichen Entladungsstrom. Das Nickeldrahtnetz, der Träger, ist dem Strom gegenüber absolut unangreifbar; das poröse Nickelskelett aber wird durch den Gebrauch nur oberflächlich formiert, worauf es ebenfalls sich ganz indifferent gegen nascierenden Sauerstoff verhält. Ein Zerfressen des Trägers kann also hier nicht stattfinden, daher kann man die dünnsten Gewebe aus Nickeldraht verwenden und dadurch eine weitere Herabsetzung des Gewichtes erzielen. Die einzelne Elektrode besteht aus mehreren Lagen Drahtgewebe.

Ueberladung, Entladung auf Potential = 0, Stehenlassen im ungeladenen Zustand haben keine nachteilige Wirkung; die Nickeloxydelektrode ist in der That in vielen Hinsichten der Bleisuperoxydelektrode überlegen. Auch der Preis des Nickels spielt hier keine Rolle: Nickel ist zwar etwa sechsmal teurer als Blei, man muss aber bedenken, dass erstens nur die Hälfte der Elektroden aus Nickel besteht, und ferner, dass man pro Kapazitätseinheit nur halb so viel Nickel braucht wie Blei — so dass sich der Preisunterschied ziemlich ausgleicht.

Auch in dem neuen, vor kurzem bekannt gewordenen Sammler von Edison wird Nickeloxyd als positives Elektrodenmaterial verwendet. Die Herstellung dieser Anode ist nach den in die Oeffentlichkeit gedrungenen Angaben sehr einfach. Flache Kästchen aus sehr dünnem, nickelplattiertem Stahlblech werden mit vielen feinen Löchern versehen und hierauf mit einer Mischung von gleichen Volumina Nickeloxyd und Graphit gefüllt. Nach hydraulischer Kompression des Kästchens samt Inhalt wird es in ein Feld eines Gitters aus stärkerem Stahlblech ebenfalls durch hydraulischen Druck eingepresst, womit die Anode fertig ist.

Diese Art der Herstellung erweckt ziemlich schwere Bedenken. Als Vorbild diente ihr jedenfalls die Herstellung der meisten heutigen Trockenelemente, bei welchen eine komprimierte Mischung von Graphit und Braunstein als Depolarisator dient. Wir wissen aber, dass selbst die besten dieser Elemente inkonstant sind und bei einer Entladung mit etwa 2 Amp. pro Kilogramm positive Elektrode in spätestens zwei Stunden ermatten; erst eine Pause von 24 Stunden erlaubt wieder eine weitere Entladung. Gewiss würden

sie aber schon nach einigen Minuten ermatten, wenn man die Braunsteinmischung hydraulisch komprimiert hätte — weil dann der Elektrolyt in das Innere der Anode nicht eindringen könnte. Man pflegt daher die Masse nur einem ziemlich leichten Druck auszusetzen, gerade ausreichend, damit die Mischung kein loses Pulver bildet. Eine leicht komprimierte Mischung von Nickeloxyd und Graphit wird aber beim Laden durch den innen sich entwickelnden Sauerstoff zu einem losen Pulver zersprengt, das keine Kapazität hat.

Es ist ferner ein grosser Unterschied, ob man eine solche Elektrode in Salmiaklösung oder in Natronlauge zum Depolarisieren verwendet. Die Lösung von Chlorammonium hat die Eigenschaft, das bei der Entladung reduzierte Manganoxydul (MnO) zu lösen, wodurch die unverbrauchten Teilchen des Braunsteins freigelegt werden: das Element erholt sich. Nicht so die Natronlauge, in welcher das schlecht leitende Manganoxydul an seinem Platz liegen bleibt und das darunter liegende Dioxyd verhüllt. Aehnlich dürfte sich die Sache mit der Graphit-Nickeloxydelektrode verhalten.

Schliesslich ist es sehr fraglich, ob sich der Graphit gegen nascierenden Sauerstoff in alkalischer Lauge auf die Dauer widerstandsfähig erweist; bisherige Erfahrungen sprechen eher dagegen.

Im allgemeinen kann man sagen, dass im Nickeloxyd ein durchaus passender Körper für die positive Elektrode gefunden und dass seine Verwendbarkeit über jeden Zweifel hinaus erprobt worden ist. Dagegen verursacht die negative Elektrode noch einiges Kopfzerbrechen.

Die einfachste, althergebrachte Form der negativen Elektrode ist die lösliche Zinkelektrode in Kali- oder Natronlauge (Wadell-Entz-Typus). Sie hat den Vorteil, dass bei ihr keine Abnahme der Kapazität im Laufe des Gebrauchs eintreten kann, da ja die negative Masse immer wieder bei jeder Ladung frisch gebildet wird. In der That lässt sich die Nickeloxydelektrode mit der Zinkelektrode (amalgamiertes Stahlblech in Zinkatlösung) zu einem vollkommen reversiblen Element vereinigen.

Eine solche Zelle funktioniert — wenn man nur genügend Raum zwischen den Elektroden lässt — tadellos. Das Zink scheidet sich als schöner Niederschlag ab — und wenn auch ab und zu einige Warzen auf dem Stahlblech sich bilden, so liegt ja nichts daran, da sie bei der Entladung verschwinden. Der Elektrolyt enthält keine fremden Metalle ausser Zink; daher tritt keine Lokalaktion ein, und die Ladung hält sich vollkommen.

Die Entladung einer Zelle von folgenden Dimensionen:

2 positive Platten 150×150 mm = 710 g Gewicht,
3 negative „ 150×150 „ = 105 „ „

Summe Elektrodengewicht = 815 g,

ergab mit konstantem Entladestrom = 15 Amp., folgende Spannungskurve (Fig 283).

Danach ist die mittlere Entladungsspannung 1,60 Volt. Es sei bemerkt, dass die mittlere Entladespannung mit der Länge der Entladung

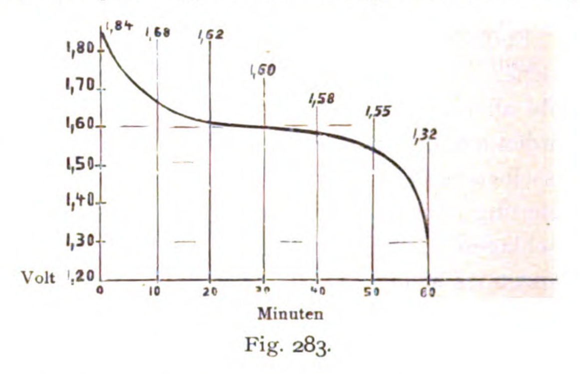


Fig. 283.

steigt; so ist sie 1,65 Volt bei zweistündiger und 1,70 Volt bei dreistündiger Entladung.

Das regelmässige Funktionieren dieser Zelle ist aber, wie erwähnt, von einem ziemlich reichlichen Quantum des Elektrolyten abhängig. Dies ist aber nur bei stationären Batterieen möglich, wo man mit der Flüssigkeit nicht zu geizen braucht.

Bei transportablen Zellen muss man mit Rücksicht auf Gewichtsersparnis die Platten sehr nahe aneinander bringen; hierdurch wird die Ladung weniger sicher, und Kurzschlüsse können eventuell eintreten.

Die stationäre Akkumulatorenindustrie hat indessen vorläufig kein Verlangen nach neuen Sammlertypen; besonders die schweren Planté-platten vieler Konstrukteure erfüllen ihren Zweck ziemlich vollkommen, und auch die Dauerhaftigkeit ist bei sachgemässer Behandlung recht gross. Anders steht es mit transportablen Sammlern, besonders für Traktionszwecke. Ein leichter und

dabei doch solider Sammler, der starke Ströme ohne Schaden liefern kann, existiert noch immer nicht. Es gehört nicht hierher, die Zukunft der elektrischen Traktion zu erläutern; so viel ist aber sicher, dass sie sich trotz aller Misserfolge entwickelt und weiter entwickeln wird, sobald ein obigen Forderungen entsprechender Sammler vorhanden sein wird.

In dem Bestreben, einen recht leichten Sammler herzustellen, giebt es bezüglich der Leichtigkeit der Elektroden eine obere Grenze, die man nicht überschreiten kann, wenn die Dauerhaftigkeit des Sammlers sich nicht vermindern soll.

Dies gilt offenbar für Sammler aus beliebigem Material, sofern ihre wirksamen Bestandteile feste, an den Elektroden angebrachte Körper sind. Man hat daher versucht, die Gewichtsersparnisse an anderen Teilen des Sammlers zu machen, nämlich am Gefäss und am Elektrolyten.

Was das Gefäss anbelangt, so ist dies eine rein technische Frage; allerdings kommen hier die chemischen Eigenschaften der alkalischen Sammler insofern in Betracht, als man die Gefässe aus Stahlblech herstellen kann, wodurch sie noch leichter als Ebonitgefässe werden. Dagegen ist die Menge des Elektrolyten durch die chemische Reaktion bei der Ladung, resp. Entladung gegeben, und darf nicht beschränkt werden, weil gleichzeitig auch die Kapazität abnehmen würde. Bei dem Sammler mit löslicher Elektrode speziell wird die Menge der Alkalilauge durch die Löslichkeit des Zinks darin bestimmt, die nicht sehr gross ist; mehr als 15% Zink kann Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufnehmen, ohne Krystalle von Kaliumzinkat abzuscheiden. Aus diesem Grunde, nämlich weil sie einen so grossen Flüssigkeitsvorrat bedingt, ist die lösliche Elektrode für transportable Sammler weniger geeignet und vorteilhafter durch eine unlösliche zu ersetzen.

Wenn wir nun einen Sammler herstellen, dessen beide Elektroden wohl chemische Aenderungen erleiden können, jedoch im Elektrolyten unlöslich sind, und wenn ferner die chemische Reaktion nur in abwechselnder Oxydation und Reduktion der beiden aktiven Massen besteht, so haben wir damit einen Akkumulatortypus erhalten, den man als „Trockensammler" bezeichnen könnte, oder nach dem Beispiel Jungners: „Sammler mit unveränderlichem Elektrolyten".

Ein solcher Sammler, aus porösem Kupfer als negative und Silberperoxyd als positive Elektrode bestehend, ist zum erstenmal in der Patentschrift Jungners 1898 ausführlicher beschrieben worden. Neu ist auch diese Konstruktion keineswegs, denn schon 1896 hat Pollak ein Patent auf einen alkalischen Sammler erhalten, in welchem beiderseitig poröses Eisen die aktive Masse bildete. In dieser Pollakschen Zelle spielt offenbar der Elektrolyt dieselbe Rolle wie im Jungnerschen Sammler. In der That wird eine Zelle, bei welcher die ganze Reaktion darin besteht, dass abwechselnd die eine Elektrode oxydiert wird und die andere ihren Sauerstoff abgiebt, nur so viel Elektrolyt brauchen, dass darin die zur Reaktion erforderliche Sauerstoffmenge enthalten sei — oder mit anderen Worten: nur diejenige Menge leitend gemachtes Wasser, welche der Zellenkapazität in Ampèrestunden entspricht. Der Elektrolyt dient eben nur als Leiter, ohne an der chemischen Reaktion teilzunehmen; die Reaktion findet nur im Material der Elektroden statt. Die Menge des Wassers selbst bleibt sowohl bei Ladung wie Entladung konstant, da sein Sauerstoff immer zwar von der einen Elektrode absorbiert, dagegen gleichzeitig von der anderen abgegeben wird.

In praxi wird man selbstverständlich etwas mehr Elektrolyt gebrauchen müssen, weil einerseits die porösen Platten selbst viel davon absorbieren, und anderseits, weil Raum für freie Gasentwicklung an den Elektroden bleiben muss. Immerhin ist durch diese Anordnung die Möglichkeit geboten, das Volumen des Elektrolyten ausserordentlich einzuschränken — so dass das Totalgewicht des Sammlers nicht viel verschieden vom Elektrodengewicht ist.

Als unlösliches Material für die negative Platte verwendet Jungner poröses Kupfer. Man weiss vom Wadell-Entz-Sammler her, dass die Kupferoxydulelektrode vollkommen reversibel arbeitet. Die Jungnersche Zelle ist somit (wenigstens in theoretischer Hinsicht) durchaus lebensfähig. Die allerdings niedrige Spannung

$$Cu \mid Ag_2O_2 \mid = 0,95 \text{ Volt},$$

die bei der Entladung gewiss noch niedriger sein wird, hat den Erfinder veranlasst, das Kupfer durch poröses Cadmium zu ersetzen,

dessen Oxyd bekanntlich auch in Alkalilauge unlöslich ist, und welches gegen Silberperoxyd eine Spannung von etwa 1,5 Volt liefert. Auch diese Elektrode soll ganz umkehrbar arbeiten; ein Sammler indessen, der eine Silberanode und Cadmiumkathode hat, dürfte wohl nicht jedermann zugänglich sein. Zur Ausbeutung der Jungnerschen Patente hat sich in Stockholm eine besondere Gesellschaft, die „Accumulator Aktiebolaget Jungner" gebildet; über praktische Resultate verlautet noch nicht viel.

Nach dem Jungnerschen Prinzip ist auch der Sammler Edisons gebaut. Als Elektrolyt dient zehnprozentige Natronlauge, als unlösliche negative Elektrode poröses Eisen. Die Herstellung geschieht, indem man Eisenpulver mit seinem Volumen Graphitpulver mengt und ebenso wie die Anodenmischung in flachen, durchlöcherten Stahlkästchen komprimiert. Wie es sich mit der Lokalaktion $Fe \mid C$ verhält, darüber wird nichts mitgeteilt. Die Spannung der Zelle beträgt 1,3 bis 1,1 Volt.

Die Verwendung des Eisens als negatives Elektrodenmaterial ist an sich nicht einwandfrei. Nach allem, was man in dieser Hinsicht weiss, ist es für diesen Zweck nicht geeignet. Natürlicher Magnetit, Fe_3O_4, welcher ziemlich guter Leiter ist (etwa wie Retortenkohle), wird in Alkalilauge kathodisch an der Oberfläche zu metallischem Eisen reduziert. Kehrt man den Strom um, so polarisiert sich die Eisenelektrode, und der Strom geht erst dann durch, wenn die Spannung bis zur Ferratbildung gestiegen ist. Eine Paste von Eisenoxyd oder Eisenoxydul, an der Kathode angebracht, wird in alkalischer Lösung gar nicht reduziert. Nach Pollaks Verfahren (durch Glühen von Eisennitrat u. s. w.) hergestellte poröse Eisenelektroden besitzen angeblich eine ziemlich grosse Kapazität; bei der Entladung soll aber die elektromotorische Kraft stetig abnehmen — so dass eine annähernd konstante Spannung, wie sie für die Zwecke der Praxis durchaus notwendig ist, nicht erzielt werden kann. Verfasser dieser Zeilen hat viele Versuche mit porösen Nickelplatten angestellt, bei welchen man eine Reversibilität viel eher noch als bei Eisen vermuten könnte, und hat dieselben für praktische Zwecke unbrauchbar gefunden. Die Kapazität von porösen Nickelplatten als negative Elektroden ist sogar recht gross: bis 100 Amp.-Stunden pro Kilogramm Elektrode (Träger inbegriffen). Auch die Entladespannung ist konstant; sie hält sich gegen Nickeloxyd auf 1,3 bis 1,0 Volt; dagegen ist die Kapazität der Platte schon nach der ersten Ladung geringer und vermindert sich bei jeder darauffolgenden Ladung. Dieses Verhalten hängt wahrscheinlich mit der Beobachtung zusammen, dass poröse Nickelwürfel, die eine Zeit lang als Kathoden dienen, Wasserstoff absorbieren und schliesslich zu Pulver zerfallen; das Pulver hat alsdann keine Kapazität.

Somit wäre die Reihe der praktisch verwendbaren Metalle durchlaufen, ohne dass man eine einwandfreie Form der Kathode gefunden hätte. Doch ist damit keineswegs gesagt, dass bei etwas veränderten Bedingungen die jetzt ungeeigneten Metalle sich nicht verwenden lassen. Versuche in dieser Richtung, die unter Verwendung von Michalowskis Nickeloxydanoden angestellt wurden, haben sehr interessantes und aussichtsvolles Beobachtungsmaterial geliefert. Es sei hier eines dieser Experimente näher beschrieben.

Eine Paste aus Zinkoxyd und Wasser, auf eine Zinkplatte gestrichen, wird in der Lösung jedes Alkalisalzes auf das leichteste kathodisch zu Schwammzink reduziert. Die Paste braucht nur lose anzuliegen; offenbar bildet sich zunächst freies Alkali an der Kathode, welches sofort Spuren Zinkoxyd löst; aus dem verdünnten Zinkat wird nun Schwammzink niedergeschlagen. Die Stromdichte kann ziemlich hoch steigen (2 Amp. pro Quadratdecimeter), ohne dass sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt. Dadurch unterscheidet sich das Zinkoxyd von Eisen- und Nickeloxyden, die unter diesen Umständen, wie erwähnt, nicht im mindesten sich verändern. Zinkhydroxyd und auch unlösliche Zinksalze werden ebenso reduziert; hierbei entzieht zuerst wahrscheinlich das freie Alkali dem Zinksalz die Säure und wirkt dann wie oben auf das Zinkhydroxyd ein.

Man verwende nun als Elektrolyt ein kohlensaures Alkalisalz und bestreiche die als Kathode dienende Zinkplatte mit einer Paste von Zinkkarbonat und Wasser. Als Anode dient eine Nickeloxydplatte. Bei der Ladung werden die Kalium-Ionen am Zink entladen — die Kohlensäure-Ionen am Nickeloxydul:

$$\frac{ZnCO_3 \mid K_2CO_3 \mid 2NiO \atop +K_2 \qquad\qquad CO_3}{Zn \mid K_2CO_3 \mid CO_2 \mid Ni_2O_3.}$$

Es entsteht einerseits metallisches Zink — anderseits freie Kohlensäure und Nickeloxyd. Die freie Kohlensäure bildet natürlich mit K_2CO_3 und H_2O Kaliumbikarbonat, so dass das Element nach der Ladung folgende Zusammensetzung hat:

$$Zn \mid 2KHCO_3 \mid Ni_2O_3.$$

In dieser Form ist das Zink eine unlösliche Elektrode; reines Schwammzink ist natürlich ebenso wie Schwammblei durchaus beständig und von dem Schwammzink, welches durch Gegenwart fremder Metalle entsteht, gänzlich verschieden. Bei der Entladung bildet sich Zinkkarbonat zurück. Dass der Vorgang in der That so verläuft, dafür ist der beste Beweis die E. M. K. dieses Elementes, welche je nach der Menge des anwesenden Bikarbonates 2,10 bis 2,20 Volt beträgt. Das Bikarbonat, $KHCO_3$, liefert offenbar als Produkt der Dissociation auch H-Ionen, so dass die Vorgänge der Ladung und Entladung wie in wässeriger Kohlensäurelösung stattfinden. Durch die Bildung von HCO_3'-Ionen aus den CO_3''-Ionen wird die Konzentration der H-Ionen sehr herabgedrückt, so dass die Spannung des Elementes geringer ist, als sie etwa in Schwefelsäurelösung wäre. Man kann auch die Nickeloxydplatte vorher in Kalilauge laden; taucht man sie dann (nach Abspülen mit Wasser) in die Bikarbonatlösung, so ist die Spannung im ersten Moment 1,84 Volt, steigt aber sofort in dem Maasse, wie Bikarbonatlösung in die Poren eindringt, und zeigt schon nach wenigen Minuten 2,10 Volt.

Diese Erscheinungen dürften bei näherem Studium auch ein Licht auf die Vorgänge im Bleisammler werfen, denen sie in vieler Hinsicht analog sind. Praktisch ist diese schöne Reaktion leider unbrauchbar aus dem einzigen Grunde, weil eine konzentrierte Bikarbonatlösung auf Nickel lösend einwirkt, so dass der Elektrolyt nach einigen Tagen Spuren von Nickel enthält. Diese bewirken dann Lokalaktion am Zink u. s. w, so dass man darauf verzichten muss, obige Kombination weiter auszubauen.

An diesem einen Beispiel kann man aber schon sehen, wie weit das Feld ist, das sich hier der Forschung aufthut, und welche Menge von neuen Sammlertypen noch im Bereich der Möglichkeit liegt.

Warschau, den 10. Juli 1901.

(Eingegangen: 23. Juli.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

L. Benoist berichtet in drei interessanten Arbeiten über eine Methode zur annähernden Bestimmung des Atomgewichtes von Elementen mit Hilfe von X-Strahlen. Die beiden ersten Arbeiten tragen den Titel: **Ein Gesetz für die Durchlässigkeit von Stoffen für Röntgenstrahlen** (Comptes rendus **132**, 324—327 und 545—548), die dritte: **Eine Methode zur Bestimmung von Atomgewichten, begründet auf dem Gesetz der Durchlässigkeit von Stoffen für X-Strahlen** (Comptes rendus **132**, 772 bis 774). In früheren Arbeiten (Comptes rendus 17. Februar 1896, 18. Januar 1897) hat der Verf. gezeigt, dass die Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nicht bloss eine Funktion der Masse des durchleuchteten Körpers ist, sondern dass die „Absorptionskraft" oder „spezifische Undurchsichtigkeit" sich ebenfalls sehr mit der Dichtigkeit des Stoffes ändert. Die Stoffe besitzen eine Eigenschaft, welche Verf. „Radiochroismus" nennt, weil sie vergleichbar ist der Farbe der lichtdurchlässigen Körper, die sich darin äussert, dass sich die Undurchlässigkeit zweier Körper mit der Masse derselben und mit der Art der X-Strahlen ändert, und die Aenderung um so grösser ist, je grösser die Dichte des Körpers. Verf. hat eine grosse Anzahl Körper untersucht, und ihre „Aequivalente Durchlässigkeit" bestimmt. Er definiert die äquivalente Durchlässigkeit eines Körpers durch die Masse, ausgedrückt in Decigrammen eines Prismas von 1 qcm Basis, welche X-Strahlen von bestimmten Eigenschaften, die parallel der Axe des Prismas verlaufen, in bestimmtem Grade absorbiert, z. B. ebenso stark absorbiert, wie ein Paraffinprisma von 75 mm Höhe, das als Normalmaass (étalon) dient. Verf. fand folgende Sätze: 1. Die spezifische Undurchsichtigkeit eines Körpers für X-Strahlen (unter den oben angegebenen Bedingungen) ist unabhängig von seiner physikalischen Beschaffenheit (gleich für Eis oder Wasser, unabhängig von der Tem-



peratur). 2. Dieselbe ist unabhängig von der Gruppierung der Atome (von der Form der Krystalle, dem allotropen Zustande, z. B. gleich für Korunth und Aluminiumoxyd, für roten oder gelben Phosphor, für Kohle, Graphit und Diamant, und für isomere Körper). 3. Die spezifische Undurchsichtigkeit ist unabhängig von dem chemischen Zustand des Atoms, ob frei, oder in einer chemischen Verbindung gebunden, d. h. sie ist eine additive Eigenschaft der Körper, aus der Undurchsichtigkeit der Komponenten lässt sich die der Verbindung berechnen. 4. Die spezifische Undurchsichtigkeit einfacher Körper, gemessen unter oben definierten Bedingungen, ist eine bestimmte Funktion des Atomgewichtes, mit demselben wachsend, und für genügend starke und homogene X-Strahlen der Proportionalität sich zuneigend.

Fig. 284.

In Fig. 284 sind die Atomgewichte als Abscissen, die äquivalenten Durchlässigkeiten in Decigramm laut obiger Definition als Ordinaten eingetragen. Man sieht, dass die Elemente auf einer Kurve liegen, die einer Hyperbel ähnlich ist. Die Kurve ist aufgenommen mit X-Strahlen von mittlerer „Härte“. Benutzt man „weichere“ X-Strahlen, so verschiebt sich die Kurve gänzlich, und zwar nicht proportional, worin sich die auswählende Absorption der Körper verrät. Man könnte so eine „Härteskala“ für X-Strahlen aufstellen, indem man dieselben mit Körpern mit möglichst hervortretender auswählender Absorption prüft. Ein solcher ist Chrom, das seine Durchlässigkeit bei geringer Veränderung der X-Strahlen um das Zehnfache verändert.

Diese Kurve kann man nun natürlich benutzen, um durch Messung der äquivalenten Durchlässigkeit das Atomgewicht zu bestimmen. Ein Element, dessen Wertigkeit nicht genau feststeht, ist Indium. Sein Atomgewicht ist entweder 76 oder 114. Verf. bestimmte an einem organischen Indiumsalz die äquivalente Durchlässigkeit zu 1,05, an dem Metall zu 1,10; ein Blick auf die Kurve lehrt, dass das Atomgewicht 76 nicht richtig sein kann, sondern dem Indium das Atomgewicht 114 zukommt. H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Die Bestandteile des industriellen Ferrosiliciums. P. Lebeau (Comptes rendus **132**, 681—683 [1901]). Die wohlausgebildeten Krystalle, die oft drüsenförmig in dem Ferrosilicium vorkommen, die sich durch Auflösung des übrigen gewinnen lassen, und die man wohl für $FeSi$ gehalten hat, sind nach P. Lebeau nicht einheitlich, sondern schon mit dem Mikroskop als ungleichförmig erkennbar, und ergeben bei der Analyse auch stets weniger Silicium, als der Formel $SiFe$ entspricht, d. h. weniger als 33,33 %. Durch sehr häufig abwechselndes Digerieren mit Säure und Alkali gelangte Verf. schliesslich doch zu der reinen Verbindung $FeSi$. Im technischen Ferrosilicium fanden sich nie siliciumreichere Verbindungen. Wohl aber liess sich Si_2Fe mit 50 % Silicium durch Schmelzen von Eisen mit einem grossen Ueberschuss von Silicium herstellen. Die so erhaltene Masse enthielt die stark glänzenden Si_2Fe-Krystalle. Das siliciumreichste Produkt, welches Verf. erhalten konnte, enthielt 80 % Si. H. D.

Bleichen an der Anode durch Elektrolyse. W. Mac A. Johnson (Electr. World and Engineer. **37**, 705 [1901]). Verf. beschreibt eine Methode, Tinte von Papier zu entfernen. Das feuchte Papier wird, mit der beschriebenen Seite nach oben, auf eine mit einem Löschblatt bedeckte



Platte gelegt, die Platte zur Kathode von etwa 2 Volt gemacht und auf die zu entfernende Tinte die Anode gesetzt. Das Löschblatt ist mit irgend einer Verbindung, die an der Anode Chlor entwickelt, getränkt. Mit 0,2 Amp. lässt sich Tinte in wenigen Minuten völlig entfernen.

H. D.

METALLE.

Verarbeitung sulfidischer Erze. Nach einem Vortrag von E. A. Ashcroft vor dem Institute of Mining and Metallurgy am 19. Juni 1901; gemeinschaftlich ausgearbeitet mit J. Swinburne. Das modifizierte Phönixverfahren enthält folgende vier Operationen: 1. Die Entfernung des Schwefels oder der anderen mit dem Metall vereinigten Elemente mit Hilfe von Chlorgas auf trockenem Wege. 2. Die Substitution eines Metalles durch ein anderes, positiveres, in den geschmolzenen Chloriden durch Fällung mit dem Metall, oder, was dasselbe ist, fraktionierte Elektrolyse der geschmolzenen gemischten Chloride. 3. Die Trennung der Gangart von den geschmolzenen Elektrolyten durch Absitzenlassen, Dekantieren und Auswaschen oder Destillation des Rückbleibsels. Reinigung des Chlorides (Entfernung des Wassers durch Eindampfen u. s. w.). 4. Die elektrolytische Zersetzung des Chlorides zur Regeneration des Metalles und des Chlorgases, und Zurückführen desselben in den Chlorierungskonverter.

Der Ersatz des Schwefels durch Chlor findet oberhalb 600⁰ statt. Unterhalb dieser Temperatur kann Schwefelchlorid entstehen. Die Erze kommen in einen Konverter (ein langer Kessel), gemischt mit geschmolzenem Zinkchlorid, und werden mit dem durch den Boden in den Konverter gepumpten Chlorgas behandelt, während oben stetig neues Erz hinzugefüllt wird. Der Schwefel, welcher bei 450⁰ verdampft, wird in einen Kondensator geleitet und gewonnen. Die Zersetzung geht schnell und vollständig vor sich, und die Reaktionswärme genügt meist, um den Konverter zu heizen. Der Konverter wird so lange neu beschickt, bis er voll geschmolzenen Chlorides ist, in welchem die bei dieser Temperatur völlig intakt gebliebene Gangart suspendiert ist. Ein Teil des geschmolzenen Chlorides wird zur Weiterverarbeitung abgegossen, ein Teil bleibt im Konverter, um ihn für weitere Chlorierung warm zu halten. Der Hauptvorteil dieses einfachen chlorierenden Schmelzprozesses ist, dass weder Feuerung noch Flussmittel gebraucht werden.

Bei einem Versuche wurden 1000 kg gemischter sulfidischer Erze mit

$Pb = 29\%$, $S = 21\%$, Gangart $= 17\%$,
$Zn = 26\%$, $Fe = 5\%$, $Mn = 2\%$,

und 19 Unzen = ca. 590 g Silber pro Tonne mit 470 kg Chlor behandelt; 100 kg Schwefel wurde gewonnen, 1260 kg gemischter Chloride erhalten, mit 23% Blei, 21% Zn und 13,5% Gangart. Silber war nach dem Chlorieren 15½ Unzen pro Tonne.

Nun erfolgt die Entsilberung (und Entgoldung) durch metallisches Blei im Schmelzfluss, darauf wird das als Chlorid noch vorhandene Blei mit Zink gefällt, welch letzteres aus den geschmolzenen Chloriden durch Elektrolyse gewonnen wird. Die Entsilberung und Entbleiung geschehen in Muffelöfen bei etwa 450⁰ C. Das einzige Metall, welches nun noch neben Zink vorhanden ist, ist Fe. Dasselbe wird in einem Konverter durch Lufteinblasen zu Fe_2O_3 verbrannt und mit der Gangart zugleich abgeführt. Die Entfernung der

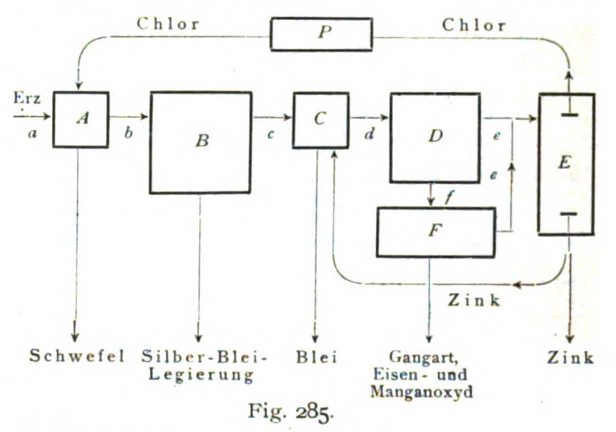


Fig. 285.

A Chlorierungskonverter.
B Entsilberungsanlage.
C Entbleiungsofen.
D Anlage zum Absitzenlassen der Gangart.
E Elektrolyse von $ZnCl_2$.
F Anlage zum Auswaschen des Bodensatzes und Eindampfen
P Pumpe.

a Erz.
b Gemischte Chloride.
c Silberfreie Chloride.
d Bleifreies Zinkchlorid und Gangart.
e Reines Zinkchlorid.
f Bodensatz, Gangart und Zinkchlorid.

Gangart und Eisen- und Manganoxyde geschieht dadurch, dass man das geschmolzene Ganze absitzen lässt, das reine Zinkchlorid abfüllt oder abgiesst, und aus dem Bodensatz das Zinkchlorid herausdestilliert oder auswäscht, und in letzterem Falle eindampft, vor dem Eindampfen aber noch elektrolysiert, um die Verunreinigungen, wie Eisen, Blei, Mangan u. s. w. herauszubringen, so dass das zur feuerflüssigen Elektrolyse gebrachte Zinkchlorid reines Zink und fast reines Chlorgas ergiebt, was der Haltbarkeit der Elektrodenkohlen zu gute kommt. Das Ganze lässt sich sehr gut an obiger Fig. 285 übersehen. Von Zeit zu Zeit wird etwas Zinkchlorid nachgegeben, etwa 5% $ZnCl_2$ pro Tonne Erz.

Was nun schliesslich die Elektrolyse anlangt, so sind dafür eigene heizbare Oefen gebaut worden, die sich in einem neunmonatlichen Gebrauch bewährt haben. Man benutzte 3000 bis 4000 Amp. bei 4 bis 4,5 Volt und erzeugte

pro Elektrolysiergefäss nahezu eine Tonne Zink pro Woche. Die Einrichtung ist aus Fig. 285 bis 288 ohne weiteres verständlich. Die Elektrolysieröfen haben etwa 6 Fuss im Durchmesser, die Kohlen tauchen 6 Zoll in den Elektrolyten. Kathode ist das auf dem Boden befindliche geschmolzene Zink, etwa eine Tonne, das von Zeit zu Zeit durch den Abstich abgelassen wird. Das Zinkchlorid wird auf etwa 475° erhalten. Bei sorgfältiger Reinigung des $ZnCl_2$ vorher halten die Kohlen sehr lange. Das gewonnene Zink ist etwa 99,8 prozentig. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wird dem Zinkchlorid Natriumchlorid oder Kaliumchlorid zugesetzt, so viel, dass der Zinkgehalt der Schmelze etwa 28% ist. Da sich diese Chloride nicht zersetzen, ferner Verunreinigungen dazukommen, so muss der Ofen ab und zu (monatlich) entleert werden. Die Kosten dieses „Phönixprozesses“ belaufen sich auf 56 Mk. pro Tonne Erz bei Benutzung von Dampfkraft in Port Pirie, oder 43 Mk. bei Wasserkraft in Europa. H. D.

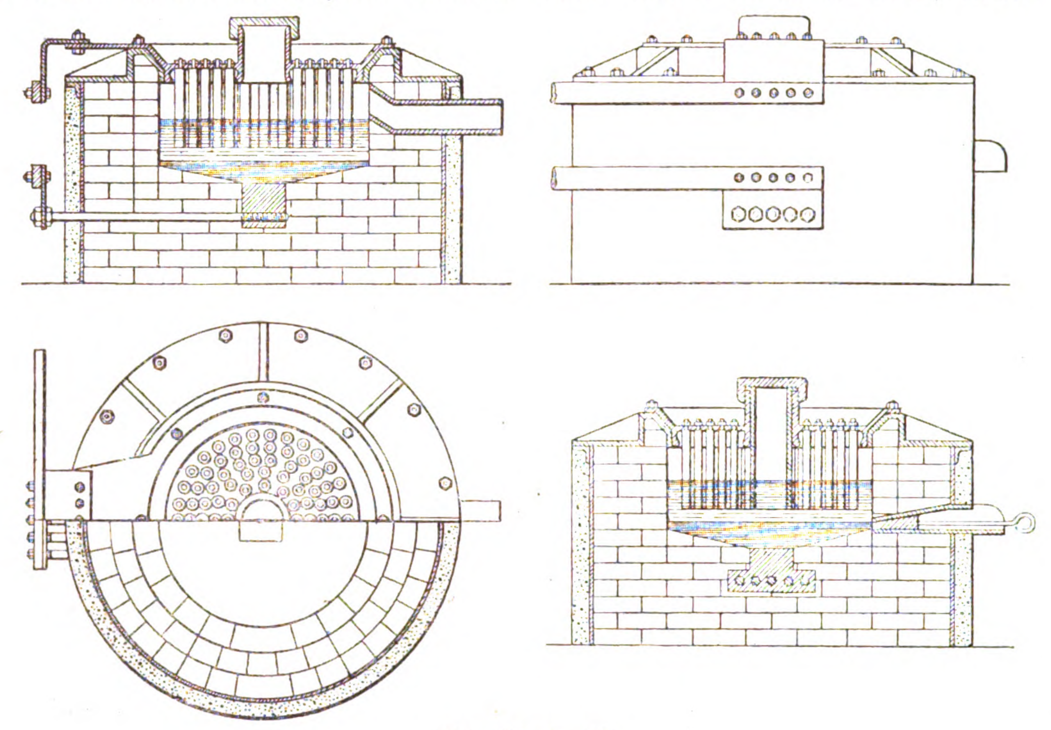


Fig. 285 bis 288.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 22. August einschliesslich) zu erheben.

Nr. 756. Vereinigte Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien X, Gudrunstrasse 187; durch Accumulatorenwerke Syst. Pollak, Zweigniederlassung Wien.

Adressenänderungen.

Nr. 740. Mehring, jetzt: Linden bei Hannover, Egestorffstrasse 6, II.

„ 761. Ikeda, jetzt: Tokyo (Japan), Chemical Institute of the Science College, Imperial University.

Berichtigung.

Heft 50, S. 712, Spalte 2, Zeile 8 v. o. lies: J. B. Kenrick, statt J. A. Kenrick.

Heft 57, S. 814, Spalte 2, Zeile 3 v. u. ist einzufügen: „durch R. Lorenz“. — Ebenda, Zeile 10 v. u.: „durch F. Quincke“.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 59. 15. August 1901. VII. Jahrgang.

BEITRÄGE ZUR ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION DER NITRITE.

Von Dr. *Ber Suler*.

Einleitung.



ie ersten Angaben über die elektrolytische Reduktion der Nitrate und Nitrite in wässeriger Lösung sind älteren Datums. Schon Schönbein[1]) und Brester[2]) fanden, dass bei der Elektrolyse verdünnter Salpetersäure Ammoniak entsteht. Thorpe[3]) und Van der Plaats[4]) berichten eingehender über die Elektrolyse von Nitrat, resp. Nitrit. Tommasi[5]) erhielt bei der Elektrolyse von Kaliumnitrat Ammoniumnitrit und Ammoniak, bei der Elektrolyse von Kaliumnitrit nur Ammoniak.

Von Wichtigkeit ist aber die Arbeit von W. Zorn[6]): „Ueber eine neue Bildungsweise der untersalpetrigen Säure sowie des Hydroxylamins." Zorn elektrolysierte eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit durch einen Strom von vier Bunsenschen Elementen, wobei er am negativen Pol nur eine unbedeutende Gasentwicklung beobachtete, dagegen bildeten sich ganz erhebliche Mengen von Ammoniak, während sich untersalpetrige Säure sowie Hydroxylamin nicht in den geringsten Spuren nachweisen liessen. Erst als er die Platinkathode durch eine Quecksilberkathode ersetzte, gelang es ihm, Hydroxylamin und untersalpetrige Säure zu gewinnen. Ammoniak bildete sich erst, als Nitrit nicht mehr vorhanden war, Hydroxylamin aber bildet sich stets, auch wenn noch nicht alles Nitrit zersetzt ist. „Das Hydroxylamin — sagt Zorn — entsteht in sehr reichlicher Menge. Jedoch lassen sich keine grossen Quantitäten von Hydroxylamin auf dem genannten Wege ansammeln, weil das freie Hydroxylamin in wässeriger Lösung rasch in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zerfällt." Ferner meint Zorn, dass zur Bildung von Hydroxylamin, wie untersalpetriger Säure unbedingt eine Quecksilberkathode nötig ist, und erklärt diese Thatsache dadurch, dass bei einer Quecksilberkathode zuerst Natriumamalgam entsteht, welches dann in bekannter rein chemischer Weise auf die Nitritlösung einwirkt. Zugleich giebt Zorn in derselben Arbeit an, dass Nitrat bei der Elektrolyse ganz dieselben Reduktionsprodukte liefert, wie das Nitrit, „nur dauert die Zersetzung noch einmal solange, weil das Nitrat zuerst zu Nitrit reduziert werden muss".

1) Pogg. Annalen **47** (1839), 563.
2) Archive de Genève (N. S.) **28**, 60.
3) Journ. Chem. Soc. (N. S.) **II** (1873), 541.
4) Dissertation.
5) Elektrochimie **I**, 633, 647.
6) Ber. **12**, 1509.

Während ich mit der Ausarbeitung des vorliegenden Themas, d. h. mit dem Studium der bei der Elektrolyse von Nitriten sich abspielenden Reduktionsvorgänge befasst war, wurde eine auf Veranlassung von K. Elbs von P. Zechlin ausgeführte Arbeit[1]): „Ueber die elektrolytische Reduktion der salpetrigen Säure", veröffentlicht, welche die Untersuchung der Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse des salpetrigsauren Natriums zum Gegenstand hat.

Zechlin elektrolysiert unter Anwendung eines Diaphragmas eine Natriumnitritlösung, welche im Liter 207 g $NaNO_2$ (3 Gramm-Molekül) enthält, und zwar bei einer Kathodenstromdichte von 2 Amp. pro Quadratdecimeter, sowie gewöhnlicher Temperatur. Nur drei Versuche wurden von Zechlin bei höherer Temperatur ausgeführt. Sich an die Arbeit von Zorn anlehnend, untersucht Zechlin den Einfluss des Kathodenmaterials auf die Bildung der Reduktionsprodukte. Zu diesem Zwecke wechselt er das Elektrodenmaterial an der Kathode bei den verschiedenen Versuchen und gelangt zu dem Resultate, dass bei verschiedenem Kathodenmaterial das Verhältnis der sich bildenden Reduktionsprodukte, Hydroxylamin und Ammoniak, sich sehr stark ändert, und dass bei einer Quecksilberkathode auch untersalpetrige Säure in beträchtlichem Maasse sich bildet. Entgegen der Annahme von Zorn, dass Hydroxylamin auch nur bei einer Quecksilberkathode sich

1) P. Zechlin, Inaugural-Dissertation, Giessen 1899.



bildet, zeigte sich bei den Versuchen von Zechlin, dass Hydroxylamin ebenso wie Ammoniak bei den verschiedenen zur Anwendung gekommenen Kathodenmaterialien (Nickeldrahtnetz, Zink-, Kupfer- und Platinblech, amalgamiertes Zink-, bezw. Kupferblech und Quecksilber) in reichlicher Menge entstehen, während untersalpetrige Säure sich nur bei Anwendung einer Quecksilberkathode oder Kathoden von amalgamiertem Zink- und Kupferblech bildet.

Von welcher Wichtigkeit die Beschaffenheit der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrite und inwieweit die Bildung und das Verhältnis der Reduktionsprodukte vom Kathodenmaterial abhängig ist, geht am prägnantesten daraus hervor, dass bei Anwendung einer Nickeldrahtnetzkathode 60,9 bis 76,8 % der Stromausbeute an Ammoniak und 16,95 bis 19,6 % der Stromausbeute an Hydroxylamin entsteht, während bei einer Zinkblechkathode, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, 64,6 bis 71,8 % der Stromausbeute an Hydroxylamin und 23,44 % der Stromausbeute an Ammoniak gebildet wird. Fast das umgekehrte Verhältnis.

Am Schluss seiner Arbeit sagt Zechlin: „Mit diesen Resultaten ist selbstverständlich die Untersuchung über die elektrolytische Reduktion der salpetrigen Säure nicht abgeschlossen.“ In der That, selbst wenn die Feststellung der Abhängigkeit der Bildung und des Verhältnisses der Reduktionsprodukte vom Kathodenmaterial durch die Versuche der genannten Arbeit vollständig erschöpft wäre, so ist doch noch auf dem Gebiete der Elektrolyse der Nitrite ein weites, unbearbeitetes Untersuchungsfeld vorhanden, auf welchem nach verschiedenen Richtungen und von verschiedenen Gesichtspunkten aus gearbeitet werden kann. Am nächsten liegt der Gedanke, dass bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrite die Konzentration des Elektrolyten, die Reduktionstemperatur und die Stromdichte eine eben so grosse Rolle wie das Kathodenmaterial spielen werden.

Als Anhaltspunkte konnten folgende zwei Arbeiten dienen, welche zu dieser Annahme berechtigen. Die eine Arbeit ist von E. Divers[1]), betitelt: „Die Reduktion eines Alkalinitrits durch ein Alkalimetall“, und die andere von Ihle[1]): „Ueber Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse von Salpetersäure.“

Ich gebe hier den Kern der Diversschen Arbeit in kurzer Fassung wieder:

„Die Produkte der Reduktion von Natriumnitrit durch Natriumamalgam sind immer Stickoxydul, Stickstoff, Hydroxylamin, Natriumhyponitrit und Natronlauge. Der Prozess kann so geleitet werden, dass die Ausbeute jedes einzelnen dieser Stoffe innerhalb weiter Grenzen variiert wird. Am wichtigsten hierbei ist die Konzentration der Lösung und die Reduktionstemperatur. Die Ausbeute von Hyponitrit beträgt mehr als $^1/_6$ der aus dem Nitrit berechneten Menge, wenn die Lösung konzentriert ist und nicht zu heiss wird. Durch starke Verdünnung allein oder unter Mitwirkung der Wärme kann die Ausbeute beliebig klein gemacht werden. Die Ausbeute an Hydroxylamin kann man zwischen $^1/_{300}$ und $^1/_{11}$ von der dem Nitritit äquivalenten Menge variieren; genügende Verdünnung und gute Kühlung machen die Ausbeute gross. Da Ammoniak nur reduziertes Hydroxylamin ist, so hängt seine Ausbeute von der des Hydroxylamins und die Reduktion des letzteren von der weiteren Einwirkung auf das Amalgam ab. Die Temperatur bestimmt hauptsächlich, wieviel von den gasförmigen Produkten Stickoxydul und wieviel Stickstoff ist; des letzteren Menge nimmt bei steigender Temperatur zu. Der Stickstoffgehalt beider Gase zusammen beträgt immer nahezu mehr als $^4/_5$ des im Nitrit enthaltenen Stickstoffs. — Die Vermehrung des Stickstoffs erfolgt auf Kosten des Stickoxyduls, und umgekehrt, nicht auf Kosten des Hyponitrits oder des Hydroxylamins. Ebenso nimmt das Hyponitrit und das Hydroxylamin, das eine auf Kosten des anderen zu. Indessen scheint es nicht, dass der Stickstoff durch Reduktion des Stickoxyduls entsteht, und sicher ist das Hyponitrit kein Reduktionsprodukt des Hydroxylamins. Auch scheint es nicht, dass Stickoxydul direkt der Zersetzung des Natriumnitrits entstammt. —

Die Reduktion des Kaliumnitrits durch Kaliumamalgam erfolgt ganz ähnlich wie die des Natriumnitrits durch Natriumamalgam.“

---

1) The reduction of an alkali nitrite by an alkali metal. By E. Divers. Proceedings of the Chemical Society **XIV**, 223.

1) Zeitschrift für physik. Chemie 1896, **19**, 572.



Aus dieser interessanten und wertvollen Arbeit von Divers geht hervor, von welch grosser Wichtigkeit die Konzentration, sowie die Temperatur bei der Reduktion des Nitrits sind, und wie durch Aenderung dieser zwei Faktoren die Menge der Reduktionsprodukte und ihr Verhältnis untereinander variiert werden kann. Der Gedanke, dass auch bei der Elektrolyse des Nitrits die Konzentrations- und die Temperaturbedingungen ausschlaggebend für die Bildung der Reduktionsprodukte sein müssten, drängt sich in Anbetracht der grossen Rolle, welche Konzentration und Temperatur bei allen elektrolytischen Vorgängen spielen, im übrigen ja von selbst auf.

Die Arbeit von Ihle beschäftigt sich mit der experimentellen Feststellung des Abhängigkeitsverhältnisses von Konzentration und Stromdichte in Bezug auf die Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse der Salpetersäure.

Ihle reduzierte in saurer Lösung mit Platinelektroden (ohne Diaphragma). Die Anode bildete ein grösseres Platinblech, während die Platinkathode in ihrer wirksamen Oberfläche varriert wurde. Die wirksame Oberfläche betrug bei den einzelnen Versuchen 720, 110, 21,5, 0,1256 qmm, die Stromstärke schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 7,5 bis 11,5 Milliampère. Die Konzentration der Salpetersäure betrug 12,67 bis 90,46 %.

Die Versuche von Ihle ergaben, dass für eine Salpetersäure von 14,67% HNO_3 eine Stromdichte $D_1 cm^2 = 0,00159$ Amp., für eine solche von 28,73% eine $D_1 cm^2 = 0,01122$ Amp., für eine solche von 43,34% eine $D_1 cm^2 = 0,05640$ Amp. und endlich für eine solche von 85,37% eine $D_1 cm^2 = 8,6000$ Amp. erforderlich ist, damit sich eben noch eine Spur von Ammoniak bildet.

Die Bildung des Ammoniaks erklärt Ihle in folgender Weise:

„Infolge des elektrischen Stromes wandern die H-Ionen der Salpetersäure zur Kathode. Diese geben nun direkt ihre Ladungen an die negative Elektrode ab und gehen (unter Energieverbrauch) in den gasförmigen Zustand über (Polarisation), oder sie vereinigen sich mit den von der Salpetersäure abgespalteten OH-Ionen zu nicht, resp. kaum dissociiertem Wasser, während gleichzeitig die am Stickstoff frei gewordenen positiven Ladungen auf die Elektrode übergehen (keine Polarisation). Durch neue frei werdende H-Ionen wird nun die Salpetersäure veranlasst, ein Hydroxyl nach dem andern abzugeben, bis schliesslich Stickstoff übrig bleibt, der entweder als solcher entweicht oder, falls er genügend Wasserstoff vorfindet, unter Wasserstoffaufnahme in Ammoniak übergeht.

Die Reduktionsvorgänge an der Kathode werden demnach abhängen: erstens von der Stromdichte (Stromstärke pro Flächeneinheit) und zweitens von der Oxydationswirkung der Salpetersäure, d. h. von der Geschwindigkeit, mit welcher sie OH-Ionen abzugeben vermag. Diese hängt nun einerseits von der Konzentration ab, andererseits von der Gegenwart salpetriger Säure, welche in hohem Maasse beschleunigend auf das Oxydationsvermögen der Salpetersäure einwirkt[1]).

Je nachdem aber der eine oder der andere Vorgang — die Abscheidung von Wasserstoff durch den Strom oder die Abspaltung von Hydroxyl aus den Stickstoffsauerstoffverbindungen — schneller verläuft, wird man an der Kathode Wasserstoffentwicklung bemerken oder nicht, und auch nur im ersten Falle ist die Möglichkeit für die Bildung von Ammoniak gegeben."

Das Resultat, zu dem Ihle durch seine Versuche gelangt, ist folgendes:

1. Mit Erhöhung der Stromdichte wird die Ammoniakbildung vermehrt, während durch Verringerung derselben die Reduktion der Salpetersäure bis zu Ammoniak nicht mehr stattfindet.

2. Die Oxydationsfähigkeit der Salpetersäure oder die Fähigkeit, Hydroxylionen zu bilden, nimmt mit steigender Konzentration zu, wogegen das Reduktionsvermögen des an der Kathode zur Abscheidung gelangenden Wasserstoffs mit der Stromdichte wächst.

„Man ist also — führt Ihle weiter aus — mit Hilfe der Elektrolyse in den Stand gesetzt, durch Veränderung der Stromdichte stärkere oder schwächere Reduktionsvorgänge nach Belieben hervorzurufen, was man bisher durch Verwendung von Metallen verschiedenen elektrolytischen Lösungsdruckes, wie: Zinn, Zink,

1) Katalytische Wirkung. S. Ihle, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 577.

Natrium, zu Reduktionsgemischen zu erreichen suchte."

Nach diesen Betrachtungen von Ihle lag aller Grund zur Annahme, dass auch bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrite die Konzentration und die Stromdichte von grossem Einfluss auf die Bildung der Reduktionsprodukte sein werden.

Zweck meiner Untersuchungen war nun, die Reduktionsvorgänge bei der Elektrolyse der Nitrite unter den verschiedenen Bedingungen der Konzentration, Temperatur und Stromdichte zu studieren und die sich dabei bildenden Reduktionsprodukte quantitativ zu bestimmen.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrite, ebenso wie bei der Reduktion auf rein chemischem Wege durch Natriumamalgam nach Divers, auch die Reduktionsprodukte: untersalpetrige Säure, Hydroxylamin, Stickoxydul, Stickstoff und Ammoniak sämtlich entstehen. Meine Aufgabe beschränkte sich im wesentlichen nur auf die Untersuchung der wichtigsten und hauptsächlichsten, bei jedem Kathodenmaterial sich bildenden Reduktionsprodukte, nämlich: Hydroxylamin und Ammoniak, und zwar wurde das Hauptaugenmerk darauf gelegt, zu ermitteln, in welcher Weise das Mengenverhältnis der beiden Körper von der verschiedenen Konzentration, Temperatur und Stromdichte abhängt.

A. Analytischer Teil.

Es galt nun zuerst, eine möglichst genaue und dabei schnell ausführbare analytische Methode zur quantitativen Bestimmung der Reduktionsprodukte: Hydroxylamin und Ammoniak, sowie des unzersetzt bleibenden Nitrits zu ermitteln.

Zwar ist schon von Zechlin[1]) zu diesem Zwecke eine Bestimmungsmethode ausgearbeitet worden, die aber nur einen Einblick in die Vorgänge während der Elektrolyse gestattet und, was genaue quantitative Bestimmung der Elektrolysenprodukte betrifft, viel zu wünschen übrig lässt.

Diese Methode beruht auf den von A. Thum[2]) gefundenen Thatsachen, dass Hydroxylamin in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu einem intermediären hypothetischen Oxydationsprodukt Azoxyhydroxyl[1]):

$$O\langle \begin{array}{l} N\cdot OH \\ | \\ N\cdot OH \end{array}$$

und ferner untersalpetrige Säure in alkalischer Lösung durch dasselbe Oxydationsmittel zu salpetriger Säure quantitativ oxydiert werden. Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht, nachdem das Hydroxylamin durch Permanganat wegoxydiert ist, durch Destillation in titrierte Normalsäure. Die Bestimmung des unzersetzten Nitrits erfolgt in der Weise, dass die durch $KMnO_4$ oxydierte alkalische Flüssigkeit, nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats, mit Schwefelsäure angesäuert wird, worin dann das Nitrit durch Permanganat auf gewöhnliche Weise bestimmt wird.

Nun ist aber an dieser Bestimmungsmethode zu bemängeln:

1. Das intermediäre Oxydationsprodukt Azoxyhydroxyl ist ein hypothetischer Körper, der niemals als solcher isoliert worden ist und dessen Existenz nur aus seiner Analogie mit Azoxybenzol abgeleitet wird.

2. Wie die Reduktionsanalysen der Zechlinschen Arbeit zeigen, weichen die Werte des zur Bestimmung von Hydroxylamin verbrauchten Permanganats ziemlich weit voneinander ab.

3. Namentlich ist die Bestimmung des unzersetzten Nitrits zweifelhafter Natur, da das im Filtrat von MnO_2 enthaltene Azoxyhydroxyl (?) beim Ansäuern sich weiter oxydiert, es wird immer ein Mehr an $KMnO_4$ verbraucht, wie den Beleganalysen von Zechlin zu entnehmen ist, was er auf die unbekannte, teilweise Weiteroxydation des Azoxyhydroxyls zurückführt. Die von Zechlin angegebene Thatsache, dass bei dieser Weiteroxydation stets etwa derselbe Mehrgebrauch an $KMnO_4$ sich ergiebt, woraus eine bestimmte Grenze für die Weiteroxydation des Azoxyhydroxyls gezogen werden kann, bürgt für die Sicherheit dieser Bestimmungsmethode

1) a. a. O.

2) Sitzungsberichte d. Wiener Königl. Akademie d. Wissensch., Abt. II b, Bd. **52**, 285 (1893).

1) Bemerkung: Das Azoxyhydroxyl, dem Thum die Formel:

$$O\langle \begin{array}{l} N\cdot OH \\ | \\ N\cdot OH \end{array}$$

giebt, soll ein Zwischenglied zwischen Nitrose und Hyponitrose sein, ein Analogon des Azoxybenzols, und soll sich zu Hydroxylamin, wie das Azoxybenzol zu Anilin verhalten.

noch nicht, da für den bei der Weiteroxydation sich bildenden Körper nicht einmal eine Formel aufgestellt werden kann.

Diese Bedenken veranlassten mich, eine andere Methode zur Analyse der Reduktionsprodukte auszuarbeiten, die eine genaue, einwandsfreie quantitative Bestimmung gestattet, was aber sehr viele mühsame und zeitraubende Versuche erforderte

Da bei der stets in den späteren elektrolytischen Versuchen angewendeten Zinkkathode die Bildung von untersalpetriger Säure auf Grund der früheren Arbeiten kaum anzunehmen war, so handelte es sich nur um die quantitative Bestimmung der Produkte: Hydroxylamin und Ammoniak, sowie des unzersetzt bleibenden Nitrits.

I. Die Bestimmung des Hydroxylamins.

Die Auffindung einer Bestimmungsmethode für Hydroxylamin machte in diesem Falle grosse Schwierigkeiten, da viele der vorhandenen Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Hydroxylamins wegen Anwesenheit von Nitrit nicht anwendbar sind.

Meyeringh[1]) beschreibt drei verschiedene maassanalytische Methoden zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylamin.

a) Versetzt man die Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit Magnesia oder Natriumkarbonat, so wird durch Jodlösung der Stickstoff des Hydroxylamins in Stickstoffoxydul übergeführt:

$$2\,NH_2 \cdot OH + 2\,J_2 = N_2O + H_2O + 4\,HJ.$$

1 Mol. Hydroxylamin wird demnach durch 2 Atome Jod angezeigt; die Magnesia, bezw. $NaHCO_3$ bezweckt die Bindung der frei werdenden Jodwasserstoffsäure. Diese Methode hat sich in vorliegendem Falle nicht bewährt; bei vielen mit einer aus Nitrit, Hydroxylamin- und Ammoniumchlorid zusammengesetzten Flüssigkeit angestellten analytischen Versuchen gingen die Resultate sehr weit auseinander. Das kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Erstens liefert dieses Verfahren nur unter bestimmten Versuchsbedingungen scharfe Resultate; es muss die Verdünnung von etwa 1 Teil Hydroxylaminchlorid auf 300 Teile Wasser innegehalten und ferner nicht zu viel Bikarbonat oder Magnesia zugesetzt werden[1]), welche Bedingungen schwer zu treffen sind. Zweitens wird hier die Gegenwart von Nitrit störend wirken. Ausserdem dürfte sich dieses Verfahren zur Bestimmung des Hydroxylamins in der Kathodenflüssigkeit kaum anwenden lassen, da durch die Elektrolyse des Nitrits viel Alkali entsteht und grosse Alkalität bei dieser Bestimmungsmethode durchaus schädlich ist.

b) Die Behandlung eines Hydroxylaminsalzes mit überschüssigem Ferrisalz bei 80° bis 90° führt den Gesamtstickstoff des Hydroxylamins in Stickoxydul im Sinne folgender Gleichung über:

$$2\,NH_2 \cdot OH + 2\,Fe_2Cl_6 = \\ = N_2O + 4\,FeCl_2 + 4\,HCl + H_2O.$$

Dabei geht die entsprechende Menge Ferrisalz in Ferrosalz über, welches letztere nach dem Erkalten durch Kaliumpermanganat bestimmt werden kann.

Dieses durchaus zuverlässige Verfahren ist aber bei der Analyse der Produkte der Kathodenflüssigkeit nicht anwendbar, da die Gegenwart von Nitrit die Bestimmung des gebildeten Ferrosalzes durch Permanganat unmöglich macht, weil bekanntlich auch Nitrit in saurer Lösung durch $KMnO_4$ oxydiert wird.

Aus demselben Grunde würde in diesem Falle auch das von K. Hofmann und F. Küspert[2]) beschriebene Verfahren der quantitativen Hydroxylaminbestimmung mittels einer Lösung von Ammoniummetavanadinat, NH_4VO_3, in Schwefelsäure und Titration des gebildeten Vanadysulfats mit Permanganat versagen.

c) Ein drittes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylamin, welches ebenfalls Meyeringh beschreibt, erwies sich für meine Zwecke als am vorteilhaftesten. Dieses Verfahren besteht in der Titration von Hydroxylamin mit kochender Fehlingscher Lösung bis zur Entfärbung des letzteren. Es beruht auf der Thatsache, dass Hydroxylaminsalze und Fehlingsche Lösung (am zweckmässigsten in der Siedehitze) aufeinander in dem Sinne einwirken, dass das Cuprisalz reduziert wird und das Kupfer in Form von Cu_2O ausfällt, wobei

1) Ber. **X**, 1940 bis 1947 (1877).

1) S. T. Haga „Ueber die Titration von Hydroxylamin durch Jod", Chem. Soc. 1887, **I**, 794 bis 800.

2) Ber. **31**, 64 (1898). Vergl. von Knorre und Arndt: „Ueber die Oxydation des Hydroxylamins", Ber. **33**, 38.

der ganze Stickstoff des Hydroxylamins quantitativ in N_2O verwandelt wird. „Werden — schreibt Meyeringh — in die kochende Fehlingsche Lösung Hydroxylaminsalze getröpfelt, bis die blaue Farbe verschwindet, so wird immer auf dieselbe Menge Fehlingsche Lösung dieselbe Menge Hydroxylaminsalz zum Entfärben verbraucht, wobei das Verhältnis von $NH_2 \cdot OH$ zu CuO wie 1 : 2 sich herausstellt. 1 Mol. Hydroxylamin wird also konstant durch 2 Mol. CuO in alkalischer Lösung reduziert."

Durch eudiometrische Analysen ist die ausschliessliche Bildung von Stickoxydul aus dem Hydroxylamin nachgewiesen, die Reaktion erfolgt mithin nach der Gleichung:

$$2\,NH_2 \cdot OH + 4\,CuO = N_2O + 2\,Cu_2O + 3\,H_2O.$$

Uebrigens giebt schon vor Meyeringh Jul. Donath[1]) diese Bestimmungsmethode für Hydroxylamin durch kochende Fehlingsche Lösung an. Nur bestimmt er nicht titrimetrisch, sondern gewichtsanalytisch, indem er die Hydrooxylaminlösung in überschüssige, kochende Fehlingsche Lösung hineintröpfeln lässt, das ausgeschiedene Cu_2O nach Abfiltrieren und Auswaschen in Salpetersäure auflöst, als Kupferoxyd wieder ausfällt und als solches bestimmt. Auch nach Donath geht der ganze Stickstoff des Hydroxylamins nach obiger Gleichung in Stickoxydul über; im Filtrate vom ausgeschiedenen Cu_2O findet sich keine Spur von salpetriger, noch von Salpetersäure.

Beide Wege der Bestimmung, der maassanalytische wie der gewichtsanalytische, führen zu genauen Resultaten.

Jedoch war es in meinem Falle nötig, zu untersuchen, ob dieses Verfahren auch bei Anwesenheit von Nitrit, Hyponitrit und Ammoniak zuverlässig ist. Nitrit und Hyponitrit könnten ihrerseits die Fehlingsche Lösung reduzieren, ebenso könnten sie auf das ausgeschiedene Kupferoxydul oxydierend einwirken. Zu beachten war ferner der Umstand, dass Cu_2O in Ammoniak löslich ist. Um hierüber Aufschluss zu erlangen, mussten direkte spezielle Versuche darüber gemacht werden, das Hydroxylamin in einer Hydroxylamin- und Ammoniumsalze, Nitrit und Hyponitrit enthaltenden Flüssigkeit durch Fehlingsche Lösung zu bestimmen.

1) Ber. **X**, 766.

Zunächst habe ich mich durch qualitative Vorversuche davon überzeugt, dass, wenn Fehlingsche Lösung mit Kaliumnitrit oder Natriumhyponitrit (dargestellt aus Natriumnitrit durch Einwirkung von Natriumamalgam nach Divers) versetzt wird, bei längerem Kochen, sowie beim Stehen über Nacht kein Kupferoxydul abgeschieden wird. Diese Thatsache bestätigen übrigens auch die folgenden Beobachtungen von E. Drechsel[1]).

„Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit etwas Fehlingsche Lösung und kocht — schreibt Drechsel —, so findet keine Reduktion statt, die Flüssigkeit behält ihre blaue Farbe und bleibt auch bei längerem Kochen völlig klar." Zum Nachweis, dass auch viel überschüssige Fehlingsche Lösung und Nitrit- wie Hyponitritlösung aufeinander nicht einwirken, kochte ich 50 ccm Fehlingsche Lösung mit 10 ccm einer fünfprozentigen Kaliumnitritlösung und 5 ccm einer konzentrierten Natriumhyponitritlösung längere Zeit, es schied sich keine Spur von Kupferoxydul aus, die Fehlingsche Lösung blieb blau und vollständig klar.

Nachdem ich auf diese Weise die Nichteinwirkung von Nitrit und Hyponitrit auf Fehlingsche Lösung qualitativ festgestellt hatte, suchte ich durch verschiedene quantitative Versuche in dieser Richtung zu ermitteln, ob Hydroxylamin sich bei Gegenwart von Nitrit, Ammoniak, sowie Hyponitrit quantitativ durch Fehlingsche Lösung gewichtsanalytisch, bezw. maassanalytisch bestimmen lässt.

a) Die Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Die Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung war folgende[2]):

35 g reines krystallisiertes $CuSO_4 + 5$ aq.,
139 „ Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat),
55 „ Aetznatron,

aufgelöst und zu einem Liter verdünnt. Da die Fehlingsche Lösung nach längerem Stehen beim Kochen Kupferoxydul ausscheidet, so wurden vor jeder Versuchsreihe einige Kubikcentimeter der Lösung in einer kleinen Porzellanschale gekocht, die ausgeleerte Schale mit Filtrierpapier ausgewischt und erst im Falle,

1) Ber. **20**, 1456.
2) S. Fresenius, Quantit. Analyse, **I**, 587, 590.

dass das Filtrierpapier keinen roten Fleck zeigte, wurde die Lösung benutzt. Die Fehlingsche Lösung wurde bei den folgenden Versuchen im grossen Ueberschusse angewendet. Die gewichtsanalytische Bestimmung modifizierte ich dahin, dass ich in dem durch Auflösen des Cu_2O-Niederschlages in Salpetersäure gebildeten Kupfernitrat das Kupfer nicht wie Donath als CuO, sondern nach dem Eindampfen der Lösung auf einige Kubikcentimeter und Verdünnen mit Wasser auf elektrolytischem Wege als solches bestimmte. Es wurden zuerst zwei Kontrollversuche gemacht, um die Bestimmungsmethode von Hydroxylamin durch Fehlingsche Lösung überhaupt zu prüfen.

Versuch 1. 100 ccm Fehlingsche Lösung, 5 ccm NH_3OHCl-Lösung enth. 0,13605 g, entspr. 0,0646 g NH_3O; ber. Cu 0,2467 g, gef. Cu 0,2443 g.

Versuch 2. 50 ccm Fehlingsche Lösung, 5 ccm NH_3OHCl-Lösung enth. 0,02721 g, entspr. 0,01292 g NH_3O; ber. Cu 0,04933 g NH_3O, gef. Cu 0,04930 g.

Nun wurden auch ähnliche Versuche bei Gegenwart von Nitrit, von Nitrit und Ammoniak, sowie Nitrit, Ammoniak und Hyponitrit gemacht.

Versuch 3. 100 ccm Fehlingsche Lösung, 5 ccm NH_3OHCl-Lösung enth. 0,13605 g, entspr. 0,0646 g NH_3O; 50 ccm KNO_2-Lösung enth. 0,3160 g KNO_2; ber. Cu 0,2467 g, gef. Cu 0,2453 g.

Versuch 4. 100 ccm Fehlingsche Lösung, 5 ccm NH_3OHCl-Lösung enth. 0,13605 g, entspr. 0,0646 g NH_3O, 50 ccm KNO_2-Lösung enth. 0,3160 g KNO_2, 20 ccm NH_4Cl-Lösung enth. 0,1639 g, entspr. 0,0521 g NH_3; ber. Cu 0,2467 g, gef. Cu 0,2438 g.

Versuch 5. 100 ccm Fehlingsche Lösung, 20 ccm KNO_2-Lösung enth. 0,21574 g KNO_2, 20 ccm NH_4Cl-Lösung enth. 0,1639 g, entspr. 0,0521 g NH_3, 5 ccm $NaNO$-Lösung, 20 ccm NH_3OHCl-Lösung enth. 0,09582 g, entspr. 0,0455 g NH_3O; ber. Cu 0,1737 g, gef. Cu 0,1770 g.

Zu bemerken ist, dass der Kupferoxydul-Niederschlag durch eine mässig konzentrierte Natriumsulfitlösung ausgewaschen werden muss, da er sonst beim Auswaschen mit Wasser, kaltem oder heissem, trübe durchläuft. Der Niederschlag muss auch sehr schnell abfiltriert werden, da das Kupferoxydul sich beim längeren Stehen an der Luft zu Kupferoxyd oxydiert und letzteres sich bei längerer Berührung mit dem Ueberschuss der Fehlingschen Lösung teilweise im Alkali auflösen würde. Ist schon deshalb zur Erlangung genauer Resultate schnelles Arbeiten erforderlich, so ist bei Anwesenheit von Ammoniak wegen der Löslichkeit von Kupferoxydul im ersteren Raschheit doppelt geboten. — Glatter und weniger zeitraubend ist die maassanalytische Bestimmungsmethode.

b) Die Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

Auch hier musste erst durch Kontrollversuche nachgeprüft werden, inwieweit die Titration von Hydroxylamin mit Fehlingscher Lösung bis zur Entfärbung der letzteren regelmässig und genau verläuft. Die Fixierung des Punktes der Farblosigkeit forderte auch sehr viel Uebung. Am besten wird der Punkt der Farblosigkeit nach dem schnellen Abfiltrieren der Flüssigkeit vom Kupferoxydul-Niederschlag durch Vergleich mit einer dem Filtrat gleichen Schicht Wasser in einem ähnlichen Gefäss auf weisser Unterlage erkannt. Der Punkt muss schnell erfasst werden, da das Filtrat, indem es sich an der Luft oxydiert, sich bald wieder bläut und nach einigen Minuten ganz blau wird.

Folgende Versuche können die Zuverlässigkeit dieser Methode bei beliebiger Konzentration der Lösungen bestätigen.

Die Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung war folgende:

1. 34,6315 g $CuSO_4 + 5$ aq. in 200 ccm H_2O,
2. 173 g Seignettesalz, 125 „ Aetzkali } in 400 g H_2O.

Beide Lösungen wurden besonders aufbewahrt gehalten und erst vor dem Gebrauch zusammengemischt und zu einem Liter verdünnt, oder es wurden aliquote Teile der Lösungen zusammengemischt und durch Verdünnung auf den entsprechenden Teil eines Liters gebracht. Der Kupfergehalt der Fehlingschen Lösung wurde direkt bestimmt. Eine abgemessene Menge der Kupfersulfatlösung wurde im abgewogenen Porzellantiegel bis zur Trockne eingedampft, das Krystallwasser durch Schmelzen verjagt und das reine Kupfersulfat durch Wägung bestimmt. Aus dem $CuSO_4$ liess sich der Kupfergehalt berechnen, der auf 1 Liter Fehlingscher Lösung

8,7622 g Cu entsprechend 0,2300 g NH_3O betrug. Die Hydroxylaminlösung enthielt: 6,0375 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$ i. L. = 2,42975 g NH_3O.

1. Versuche mit Hydroxylaminlösung allein.

Tabelle I.

Bemerkung	Versuch	Fehl. Lösung	NH_3O-Lösung	auf 10 ccm Fehl. Lösung	Mittel
Fehl. Lösung gekocht mit dem 5 fachen Vol. H_2O	1	10 ccm	9.65 ccm	9,65 ccm	—
	2	13 „	12.5 „	9,60 „	—
	3	20 „	19,2 „	9 60 „	—
gekocht mit dem 20 fachen Vol. H_2O	4	5 „	4,82 „	9,64 „	9,62 ccm

Im Mittel wurden also auf 10 ccm Fehlingscher Lösung 9,62 ccm der Hydroxyalaminsulfatlösung verbraucht.

10 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen 0,02300 g NH_3O, 9,62 ccm $(NH_3O)_2H_2SO_4$-Lösung enth. 0,02337 g NH_3O.

2. Versuche bei Gegenwart von Nitrit und NH_3.

Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung ungefähr wie die der vorigen. Kupfergehalt als Kupferrhodanür, $CuCNS$, bestimmt und gefunden im Liter 8,4660 g Cu, entspr. 2,2175 g NH_3O.

Die Hydroxylaminlösung enthielt 12,2060 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$ i. L. = 4,9120 g NH_3O.

Tabelle II.

Versuch	Fehlingsche Lösung	10%ige KNO_2-Lösung	8%ige NH_3-Lösung	NH_3O-Lösung	Mittel
1	20 ccm	10 ccm	10 ccm	9 ccm	
2	20 „	10 „	—	9.05 „	
3	20 „	10 „	unbestimmte Menge	8.95 „	9 ccm

Die Fehlingsche Lösung wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser gekocht. Hiernach wurden auf 20 ccm Fehlingsche Lösung im Mittel 9 ccm der Hydroxylaminlösung verbraucht.

20 ccm Fehlingsche Lösung enth. 1,6932 g Cu, entsprechen 0,04435 g NH_3O; 9 ccm $(NH_3O)_2H_2SO_4$-Lösung enthalten 0,04411 g NH_3O.

Damit ist die Zuverlässigkeit der maassanalytischen Bestimmungsmethode von Hydroxylamin durch Fehlingsche Lösung erwiesen und ebenso, dass die Bestimmung durch die Anwesenheit von Nitrit und Ammoniak nicht beeinträchtigt wird.

Auch ist den Beleganalysen zu entnehmen, dass die Konzentration der Fehlingschen Lösung wie die der Hydroxylaminlösung nicht an bestimmte Grenzen gebunden ist, wie es bei der Zuckerbestimmung der Fall ist[1]), sondern, dass die Methode bei jeder Konzentration der Lösungen genaue Resultate liefert.

Da die Bestimmung auf maassanalytischem Wege glatter vor sich geht, als die auf gewichtsanalytischem Wege, so habe ich die erstere vorgezogen und bei den späteren elektrolytischen Versuchen ausschliesslich angewendet.

II. Die Bestimmung des Ammoniaks und Nitrits.

a) Die Bestimmung des Ammoniaks.

Die Gegenwart von Hydroxylamin macht die Ammoniakbestimmung besonders schwierig.

Lossen[2]), der Entdecker des Hydroxylamins, hat bereits die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation von freiem Hydroxylamin ein Teil des Hydroxylamins unzersetzt mit den Wasserdämpfen übergeht, daneben wird aber auch Ammoniak gebildet. Ferner berichtet Lossen[3]), dass, wenn die Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge übersättigt wird, sich reichlich Stickstoff und gleichzeitig Ammoniak entwickelt, nach der Gleichung:

$$3\,NH_3O = N_2 + NH_3 + 3\,H_2O.$$

Zum Teil findet aber nach Lossen die Zersetzung auch im Sinne der folgenden Gleichung statt:

$$4\,NH_3O = N_2O + 2\,NH_3 + 3\,H_2O.$$

Ich habe die Beobachtung gemacht, dass beim Stehen einer alkalischen Hydroxylaminlösung das Hydroxylamin sich allmählich unter Bildung von NH_3 zersetzt.

Die Untersuchungen von Victor Meyer[4]), L. Crismer[5]) und Lobry de Bruyn[6]) haben zwar gezeigt, dass Hydroxylamin auch in alkalischer Lösung sich nicht leicht zersetzt, sondern ziemlich beständig ist. Allein bei meinen Untersuchungen in dieser Richtung habe

1) Siehe Post, Chem.-techn. Analyse **II**, 145.
2) Ann. d. Chemie, Suppl. **6**, 238.
3) a. a. O.
4) Liebigs Ann. **264**, 116.
5) Bull. Soc. Chim. **6**, 793.
6) Rec. trav. Chim. **10**, 100.

ich gefunden, dass eine stark alkalische Hydroxylaminlösung von 2,019 g NH_3O in 250 ccm beim Aufbewahren in einer dicht verschlossenen Flasche nach drei Tagen schon einen Hydroxylamingehalt von 79% des ursprünglichen zeigte, nach längerer Zeit war alles Hydroxylamin zersetzt und die Flüssigkeit roch stark nach Ammoniak. Der Ammoniakgehalt betrug 0,00987 g NH_3 in 10 ccm der Lösung. 10 ccm der Lösung enthielten ursprünglich 0,08076 g NH_3O, was 0,0416 g NH_3 entspricht. Demnach ging etwa ein Viertel des Hydroxylamins in Ammoniak über und drei Viertel zersetzten sich in anderer Weise. Daraufhin habe ich eine Lösung von folgender Zusammensetzung in einem Messkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen einige Wochen stehen lassen:

1. 3,8935 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$ entspr. 1,5670 g NH_3O,
2. 4,0585 g $(NH_4)_2SO_4$ entspr. 1,04537 g NH_3,
3. 19,1355 g KNO_2 (85,8 prozentig) enth. 16,4185 g KNO_2,
4. 20 ccm KOH (1 : 3) gelöst und verdünnt auf 500 ccm.

Es zeigte sich, dass alles Hydroxylamin sich zersetzt hatte (ein wenig CuO aufgelöst enthaltende Kalilauge, das empfindlichste Reagens auf Hydroxylamin, gab keine Spur von Kupferoxydulausscheidung), der Ammoniakgehalt blieb aber derselbe. 10 ccm der Lösung, in titrierte Schwefelsäure destilliert, verbrauchten

1. 12,3 ccm H_2SO_4 (4,95 g i. L.),
2. 12,25 „ „ „ „

im Mittel 12,28 ccm = 0,060786 g H_2SO_4 entspr. 0,02109 g NH_3,

ursprünglich in 10 ccm Lösung enthalten 0,02091 g NH_3.

Dasselbe Verhalten zeigte auch bei den späteren Versuchen die elektrolysierte Kathodenflüssigkeit, die neben Hydroxylamin Nitrit und Ammoniak enthielt. Während der Hydroxylamingehalt beim Stehen der Flüssigkeit allmählich abnahm (nach drei Tagen war alles Hydroxylamin verschwunden), blieb der Ammoniakgehalt, beim Aufbewahren der Flüssigkeit in dicht verschlossener Flasche, derselbe. Es scheint, dass Hydroxylamin in Gegenwart von Nitrit auch nicht teilweise in Ammoniak übergeht, sondern sich in anderer Richtung zersetzt. Auch beim Kochen einer wässerigen, mit Kaliumnitrit versetzten Hydroxylaminlösung entstand keine Spur von Ammoniak.

Nach Hofmann[1]) liefert bei der Destillation von Hydroxylamin- und Ammoniumsalzen zusammen mit verdünnter Natronlauge ein Gramm-Molekül Hydroxylamin etwa 6 g Ammonik. — Es muss daher vor der Ammoniakbestimmung das Hydroxylamin vollständig entfernt werden, ohne dass bei seiner Zerstörung sich Ammoniak bilden könnte.

Gelegentlich seiner Arbeit „Ueber die Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak"[2]) in Zinnchloridbeizen hat G. v. Knorre gefunden, dass, wenn man Lösungen von Hydroxylaminsalzen mit überschüssigem Kupfersulfat versetzt und darauf mit Kali- oder Natronlauge zum Sieden erhitzt, nicht die Spur von Ammoniak entweicht: „In Mischungen von Hydroxylamin- und Ammoniaksalzen lässt sich dementsprechend der Ammoniakgehalt nach Zusatz von Kupfersulfat durch Kochen mit überschüssiger Lauge und Auffangen des überdestillierenden Ammoniaks in titrierter Säure genau ermitteln."

Die Zerstörung des Hydroxylamins durch Kupfersulfat geht folgendermaassen vor sich. Aus dem $CuSO_4$ entsteht durch Kalilauge das Kupferoxyd, welches im Sinne folgender Gleichung auf Hydroxylamin einwirkt[3]):

$$4\,CuO + 2\,NH_3O = N_2O + 2\,Cu_2O + 3\,H_2O.$$

Folgende Kontrollversuche mögen zur Bestätigung dieser von G. v. Knorre durch verschiedene Versuche unterstützten Bestimmungsmethode für Ammoniak in Mischungen von Hydroxylamin und Ammoniumsalzen dienen.

Tabelle III.

Angewendet	1	2	3	Mittel
NH_4Cl — 10,1837 g i. L.	10 ccm	10 ccm	10 ccm	
NH_3OHCl — 41,91 g i. L.	10 „	10 „	10 „	
Kalilauge (1 : 3)	10 „	10 „	10 „	
Kupfersulfat	3 g	3 g	3 g	
H_2SO_4 — 5,1236 g i. L. zur Titration d. NH_3	36,6 ccm	36,8 ccm	36,3 ccm	36.6 ccm

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 77.

2) Chemische Industrie **1899**, 12.

3) Es war notwendig, sich zu überzeugen, dass das Kupferoxydul auf Nitrit sowie Hydroxylamin in alkalischer Lösung nicht reduzierend einwirkt, in welchem Falle sich Ammoniak bilden könnte. Ich kochte zu diesem Zwecke mehrmals Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Kaliumnitrit, versetzt mit Kupfersulfat und Kalilauge, wobei sich reichlich Kupferoxydulausschied. Es entstand keine Spur von Ammoniak.

36,6 ccm = 0,1875 g H_2SO_4 entspr. 0,0650 g NH_3, ber. in 10 ccm NH_4Cl-Lösung 0,0648 g NH_3.

Bei diesen Versuchen ist an Kupfersulfat das Zweifache der berechneten (auf 1 Mol. NH_3O — 2 Mol. $CuSO_4 + 5$ aq.) und an Kalilauge das Drei- bis Vierfache der berechneten Menge angewendet worden, welche Mengen sich als am zweckmässigsten erwiesen.

Weitere Versuche über die Bestimmung des Ammoniaks bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Nitrit sind bei der Bestimmung des Nitrits angegeben.

Bei der Ausführung der Ammoniakbestimmung verfuhr ich folgendermaassen:

Die mit den entsprechenden Mengen von Kalilauge (1 : 3), Kupfersulfat und Eisenpulver versetzte Analysenflüssigkeit wurde in einem ziemlich dickwandigen Erlenmeyer-Kolben über freier Flamme gekocht.

Der Erlenmeyersche Kolben war mit einem einmal durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen Durchbohrung einen oval geformten Reitmairschen Destillationsaufsatz trug. Letzterer diente zur Zurückhaltung der spritzenden Lauge.

Der Aufsatz war mit einem Liebigschen Kühler verbunden, der seinerseits mit einem zweiten Erlenmeyer-Kolben, in dem sich die titrierte Schwefelsäure befand, in Verbindung stand. In diesem Erlenmeyer steckte durch die zweite Oeffnung des zweifach durchbohrten Gummistopfens ein mit von Wasser befeuchteten Glasscherben gefülltes trichterförmiges Glasröhrchen, das die Festhaltung des etwa entweichenden Ammoniaks bezweckte.

Als Indikator wurde Methylorange benutzt. Probierung des überdestillierenden Wassers mit Lackmuspapier zeigte, ob alles Ammoniak übergegangen, was nach ungefähr 20 Minuten fast immer der Fall war.

Ein Zusatz von Eisenpulver (oder noch besser ferrum reductum) war nötig, um das durch den Kupferoxydniederschlag verursachte Stossen, was bei hoher Alkalität der Flüssigkeit besonders heftig ist, zu verhindern.

b) Die Bestimmung des Nitrits.

Das unzersetzt gebliebene Nitrit in der Kathodenflüssigkeit kann durch Kaliumpermanganat bestimmt werden. Natürlich muss zuerst das Hydroxylamin daraus entfernt werden, da bekanntlich auch Hydroxylamin durch Permanganat oxydiert wird. Indes konnte das Hydroxylamin aus der Kathodenflüssigkeit nicht entfernt werden, ohne dass seine Zerstörung einen Einfluss auf den Nitratgehalt hätte.

Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen zog ich es vor, das unzersetzte Nitrit in dem Rest der zur Bestimmung des Ammoniaks angewandten Menge Kathodenflüssigkeit, nach dem Abdestillieren des Ammoniaks, wobei das Hydroxylamin durch Kupferoxyd zerstört wird, zu bestimmen. Es geschicht wie folgt:

Der im Erlenmeyer-Kolben nach dem Ueberdestillieren des Ammoniaks restierende Teil der Flüssigkeit wird vom Kupferoxyd und Eisenpulver abfiltriert und mit heissem Wasser so lange nachgewaschen, bis das abfliessende Waschwasser keine Reaktion auf salpetrige Säure mehr zeigt.

Als sehr empfindliches Reagens für salpetrige Säure benutzte ich Metaphenylendiamin, das ganz verdünnte Lösungen von salpetriger Säure unter Bildung von Triamidoabenzol (Phenylenbraun) C_6H_4 $(NH)_2$ — $N = N \cdot C_6H_3$ $(HN_2)_2$ intensiv gelb färbt und wodurch 0,003 mg N_2O_3 in 100 ccm Wasser sich noch deutlich nachweisen lassen.

Das Nitrit enthaltende Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem aliquoten Teil desselben der Nitratgehalt durch Kaliumpermanganat nach der von Lunge modifizierten Feldhausschen Methode [1]) bestimmt.

Nach dieser modifizierten Methode wird die mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung (je verdünnter, desto genauer) auf 40^0 bis 45^0 erwärmt und die Nitritlösung aus einer Bürette bis zur Entfärbung der Permanganatlösung hinzugetropft. Folgende Belegtabelle möge die Brauchbarkeit dieser Bestimmungsweise des unzersetzten Nitrits in der Kathodenflüssigkeit bestätigen.

Dieser Tabelle sind auch die Belege für die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Bestimmungsmethode für Ammoniak bei Anwesenheit von

1) Vergl. Fresenius, Quantitative Analyse I, 569.



Hydroxylamin und Nitrit zu gleicher Zeit zu entnehmen.

Die Versuchsflüssigkeit enthielt immer dieselben Bestandteile, wie sie in der Kathodenflüssigkeit vorkommen, und zwar war ihre Zusammensetzung bei jedem einzelnen Versuch die folgende:

Tabelle IV.

Zusammensetzung der Flüssigkeit	1	2	3	4
$(NH_4)_2SO_4$-Lösung (19,0170 g i. L.)	5 ccm	10 ccm	10 ccm	10 ccm
$(NH_3O)_2H_2SO_4$-Lösung (8,3534 g i. L.)	10 „	10 „	10 „	10 „
KNO_2-Lösung (4,88632 g KNO_2 i. L.)	25 „	25 „	25,1 „	—
KNO_2-Lösung (5,060 g KNO_2 i. L.)	—	—	—	10 „
Kalilauge (1 : 3)	10 „	10 „	10 „	10 „
5 g Kupfersulfat entspr. CuO	1,18 g	1,18 g	1,18 g	1,18 g
Bestimmung des Ammoniaks:				
Verbraucht H_2SO_4 (5,155 g i. L.)	26,9 ccm	54,2 ccm	54,4 ccm	54,35 ccm
Gefunden NH_3	0,0481 g	0,0970 g	0,0973 g	0,0972 g
Berechnet NH_3	0,0490 „	0,0980 „	0,0980 „	0,0980 „
Bestimmung des Nitrits:				
Angewandt $KMnO_4$ (6,4538 g i. L.)	20 ccm	—	20 ccm	10 ccm
Angewandte KNO_2-Lösung	25 „	—	25,1 „	10 „
Bis zur Entfärbung d. $KMnO_4$	—	—	—	—
Zugesetzt KNO_2-Lösung	10,5 „	—	10,2 „	7,6 „
Summa der verbrauchten KNO_2-Lösung	35,5 „	—	35,3 „	17,6 „
Enthält KNO_2	0,1735 g	—	0,1725 g	0,0800 g
Die verbrauchte $KMnO_4$-Lösung entspricht KNO_2	0,1736 „	—	0,1736 „	0,0870 „

Zur Vermeidung des Stossens wurde Eisenpulver zugesetzt[1]).

III. Die Bestimmung des Nitrits durch Ueberführung in Ammoniak.

Beim Suchen nach einer Methode für die Bestimmung des Nitrits in der Kathodenflüssigkeit habe ich gefunden, dass Nitrit sich durch Behandeln mit Eisenoxydulhydrat in heisser alkalischer Lösung quantitativ in Ammoniak überführen lässt. Demnach lässt sich die Bestimmung des Nitrits in der Kathodenflüssigkeit in der Weise ausführen, dass zuerst der Gesamtstickstoff der in der Kathodenflüssigkeit enthaltenen Verbindungen: Nitrit, Hydroxylamin und Ammoniak durch Kochen mit Eisenoxydulhydrat und Destillation in Form von Ammoniak bestimmt und von dieser Summe der in den durch vorangehende besondere Bestimmungen bekannten Mengen von Hydroxylamin und Ammoniak in Abzug gebracht wird. Die Differenz würde den in Form von Nitrit vorhandenen Stickstoff ergeben, woraus die Menge des unzersetzt gebliebenen Nitrits leicht zu berechnen wäre.

Zwar habe ich dieses Verfahren bei meinen Bestimmungen nicht angewendet, da ich es vorzog, das Nitrit direkt in der vorher angegebenen Weise zu bestimmen, statt indirekt aus der Differenz abzuleiten, ich glaube aber, dass dieses Verfahren von analytischem Interesse sein könnte, und darum teile ich es hier mit.

In der Litteratur finden wir die Reduktion von Nitraten und Nitriten durch Eisenoxydulhydrat zuerst von Zorn[1]) beschrieben, aber nur in neutraler Lösung, wobei untersalpetrige Säure, Ammoniak und Stickstoff, sowie reichliche Mengen von Stickoxydul entstehen. Dunstan und Dymond[2]) haben die Einwirkung von Eisenoxydulhydrat auf Nitrit genauer untersucht und gefunden, dass auch durch Einwirkung in mässig alkalischer Lösung das Nitrit in Ammoniak, Stickoxydul, Stickstoff und untersalpetrige Säure umgewandelt wird. Kuhlmann[3]) hat die Beobachtung gemacht, dass Eisenoxydulhydrat (in alkalischer Lösung) mit Salpeterlösung erwärmt, unter Bildung von schwarzem Oxyd Ammoniak entwickelt. Auf dieser Beobachtung von Kuhlmann gründete W. Ackermann[4]) ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten mittels Eisenoxydulhydrat. Ackermann versetzt die Nitratlösung mit einem Ueberschuss von Eisenvitriol und einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge, wobei das ausgefällte Eisenoxydulhydrat beim Kochen in Eisenoxyduloxydhydrat übergeht und das sich bildende Ammoniak in etwa einer halben Stunde überdestilliert.

1) Um sich zu überzeugen, dass das Eisenpulver selbst auf Nitrit nicht reduzierend, d. h. Ammoniak bildend, einwirkt, machte ich folgende zwei Versuche. Je 25 ccm einer fünfprozentigen Kaliumnitritlösung wurden mit je 25 ccm KOH (1 : 3) und Eisenpulver (im zweiten Versuch noch mit 2,5 g Kupfersulfat) versetzt und in je 10 ccm H_2SO_4 destilliert. Beim Rücktitrieren der Säure wurde in beiden Fällen 10,4 ccm etwa $^1/_{10}$ n. KOH verbraucht, entsprechend 10 ccm H_2SO_4, der vorgeschlagenen Säuremenge. Es ging also kein Ammoniak über.

1) Ber. **15**, 1258.

2) Chem. Soc. J. **51**, 646 bis 658.

3) Gmelin-Kraut **III**, 301.

4) Chem.-Ztg. **1898**, N. 22, 68. Vergl. auch Ulsch, Chem. Centralblatt **1890**, 2, 926.

G. v. Knorre[1]) fand, dass auch Hydroxylamin nach diesem Verfahren quantitativ in Ammoniak übergeführt werden kann.

Die Vermutung lag sehr nahe, dass Nitrit, welches in seinem Sauerstoffgehalte ein Zwischenglied zwischen Salpetersäure und Hydroxylamin ist, sich ebenso bei der Behandlung mit Eisenoxydulhydrat in heisser alkalischer Lösung verhalten und quantitativ in Ammoniak übergehen wird. Durch mehrere analytische Versuche in dieser Richtung gelang es mir nachzuweisen, dass Nitrit für sich sowie, bei Gegenwart von Ammoniak und Hydroxylamin durch Kochen mit Eisenoxydulhydrat in alkalischer Lösung quantitativ in Ammoniak übergeführt werden kann.

Theoretisch ist, unter der Annahme, dass sich aus dem Eisenoxydul ausschliesslich Eisenoxydoxydul bildet, auf 1 g KNO_2 30 g Eisenvitriol und auf 1 g NH_3OHCl 12 g des Vitriols erforderlich, um es vollständig in Ammoniak überzuführen. In der That wurde bei meinen Versuchen stets das Mehrfache der theoretisch erforderlichen Menge an Eisenvitriol angewendet, am zweckmässigsten das Zwei- bis Dreifache. Die Menge der Lauge darf nicht in grossem Ueberschusse sein, weil dadurch sehr heftiges Stossen und lästiges Schäumen verursacht wird.

Ein geringerer Ueberschuss der theoretisch erforderlichen Menge an Lauge ist am vorteilhaftesten. Auch ist zu grosse Verdünnung der Flüssigkeit zu vermeiden, da dann die Destillation mehr Zeit erfordert, und das Eisenoxydulhydrat beim längeren Kochen dicht und unwirksam wird. Die Destillation ist beendet, wenn der Nachlauf im Kühler nicht mehr alkalisch reagiert. Um das Stossen zu verhindern, wurde auch hier Eisenpulver zugesetzt. Im übrigen verfuhr ich so, wie es bei der Ammoniakbestimmung beschrieben ist.

Die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungsmethode ist durch folgende Belegtabellen bewiesen.

a) Bestimmung von Nitrit.

Tabelle V.

Angewendet	1	2	3
KNO_2-Lösung	10 ccm	10 ccm	20 ccm
(10,975 g i. L.)	0,10975 g	0,10975 g	0,2195 g
Kalilauge (1:3)	30 ccm	30 ccm	55 ccm
Eisensulfat	15 g	15	30 g
Verbraucht H_2SO_4 (5,159 g i. L.) zur Absorbtion von NH_3	11,9 ccm	12 ccm	22,7 ccm
Entspricht NH_3	0,0213 g	0,02147 g	0,0406 g
Berechnet NH_3	0,02195 g	0,02195 „	0,0430 „

Es zeigt sich hiermit, dass beim Kochen die Einwirkung von Eisenoxydulhydrat auf Nitrit eine ausschliesslich Ammoniak bildende ist, während bei gewöhnlicher Temperatur nach Dunstan auch andere Reduktionsprodukte entstehen.

b) Bestimmung von Nitrit und Hydroxylamin, auch bei Anwesenheit von Ammoniak.

Tabelle VI.

Angewendet	1	2	3	4	5
KNO_2-Lösung	10 ccm	10 ccm	20 ccm	—	—
(10,975 g i. L.)	0,10975 g	0,10975 g	0,2195 g	0,2195 g	0,1079 g
NH_3OHCl-Lösung	20 ccm	20 ccm	10 ccm	—	10 ccm
(10,610 g i. L.)	0,2122 g	0,2122 g	0,1061 g	—	0,1061 g
NH_4Cl-Lösung	—	—	—	20 ccm	20 ccm
(8,195 g i. L.)	—	—	—	0,1630 g	0,1630 g
Eisensulfat	15 g	15 g	30 g	12 g	13 g
Kalilauge (1:3)	35 ccm	35 ccm	48 ccm	10 ccm	22 ccm
Verbraucht H_2SO_4 (5,159 g i. L.)	41,2 „	41,2 „	38,2 „	43,2 „	56,2 „
Gefunden NH_3	0,07370 g	0,07370 g	0,06838 g	0,0773 g	0,1006 g
Berechnet NH_3	0,07385 „	0,07385 „	0,06855 „	0,0780 „	0,0997 „

(Schluss folgt.)

1) Chem. Industrie, ibid.

REPERTORIUM.

ELEMENTE.

Ueber die Unregelmässigkeiten Westonscher Cadmiumelemente mit 14,3 prozentigem Amalgam in der Nähe von 0°. W. Jäger. Ann. d. Phys. 4, 123—136 (1901). Verf. veröffentlicht eine grössere Anzahl Messungen, die schon 1896 aus Anlass unerklärter Abweichungen des Cadmiumelementes von der von der Reichsanstalt aufgestellten Formel

$$E_t = E_{20} - 0{,}000038\,(t-20) - 0{,}00000065\,(t-20)^2$$

angestellt sind. Aus denselben geht hervor, dass zwischen 10° und 30° die E. M. K. des Cadmiumelementes nach obiger Formel berechnet werden kann. Unter +10° bis −16° bleiben einige Elemente ebenfalls dieser Formel entsprechend, andere dagegen zeigen Abweichungen (die E. M. K. ist grösser), die auf Umwandlung des $3CdSO_4 8H_2O$ in ein anderes Hydrat nicht beruhen können, wahrscheinlich einer Aenderung des 14,3 prozentigen Amalgams zuzuschreiben sind. Bei verdünnterem Amalgam sind diese Abweichungen erheblich geringer, verschwinden bei 12,5 prozentigem ganz, so dass man gut thut, 12,5 prozentiges Amalgam zu wählen.

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Zu dem Berichte von Borchers über die **schweizerische Gesellschaft „Volta"** (diese Zeitschr. 7, 241) ist, zum Teil nach Mitteilungen der Gesellschaft, noch folgendes nachzutragen:

Ausser der französischen ist auch eine italienische und eine spanische Schwesterfabrik gegründet worden. Die beiden ersteren werden ihre Anlagen zur elektrolytischen Herstellung von Chlor und Natron im Laufe dieses Jahres in Betrieb nehmen. Die italienische Gesellschaft führt den Namen: „Società italiana di elettrochimica Volta" (Kapital 10 Millionen Francs). Die Fabrik wird in Bussi (Aquila) erbaut und mit einer Wasserkraft von 4000 PS betrieben werden. Die spanische führt den Namen: „Sociedad anonima electra del Besaya" (Kapital 2 Millionen Pesetas). Die Fabrik wird bei Barcena errichtet. — Eine kurze Mitteilung über das Schweizer Werk ist im laufenden Jahrgange des „Bulletin technique de la Suisse romande" enthalten; eine Beschreibung des dort verwandten und von Outhenin, Chalandre fils & Cie., Colas & Gérard konstruierten Elektrolysators ist im dritten Supplementbande von Würtz, Dictionnaire de Chimie, Art. Elektrochimie, S. 420 zu finden. Dieser sei auszugsweise folgendes entnommen[1]):

Der Apparat ist durch die Anwendung röhrenförmiger, beiderseitig offener[2]) Diaphragmen D charakterisiert, die zu je sechs reihenweise übereinander liegen, und in welchen sich die Kathoden K befinden (Fig. 289). Diese bilden gewissermaassen die Zähne eines Metallkammes. Die Diaphragmen sind durch Löcher in den Hartgummiwänden eines inneren Gefässes i, welchem konzentrierte Kochsalzlösung zugeführt wird, hindurchgesteckt, und dort mit Weichgummiringen abgedichtet. Zwischen den in vertikalen Reihen angeordneten Röhrendiaphragmen (in der Figur ist nur eine Reihe sichtbar) stehen die Anoden A, Platinbleche oder Kohlenplatten, die oben, über dem Niveau der Flüssigkeit, in eine Bleileiste B eingegossen sind. Das Chlor entweicht durch C. Die Kathodenbleche sind (in der Figur rechts) noch auf Flügelschrauben aufgehängt. Der an derselben Stelle durch die Oeffnung der Diaphragmen entweichende Wasserstoff kann unter einer Haube oder Glocke H aufgefangen werden. Von dieser ist weiter unten die Rede. Der Raum unter der Glocke kommuniziert unterhalb des Flüssigkeitsniveaus mit dem Anodenraume. Die Salzlösung strömt also aus diesem durch den Raum unter der Glocke in die Diaphragmenröhren. Von hier aus gelangt die Kathodenflüssigkeit (in der Figur links) in den zwischen i und dem äusseren Gefäss a verbleibenden Raum, der zu Beginn des Betriebes mit verdünnter Natronlauge gefüllt wird, und läuft durch L ab.

Die Resultate sollen dauernd sehr befriedigend sein. Die Stromausbeute ist günstig, die Unterhaltungskosten sehr gering und das erzeugte Chlor von besonderer Reinheit.

Der Gesellschaft ist neuerdings eine Verbesserung an diesem Verfahren zur **Elektrolyse von Alkalichloridlösungen** patentiert worden (D. R.-P. Nr. 116411 vom 21. März 1899; siehe auch Engl. Patent Nr. 15834 von 1896[1])), welches in einfacher Weise die Schwierigkeiten beseitigen hilft, die durch das Auftreten von unterchloriger Säure und ihren Salzen im Anodenraum ent-

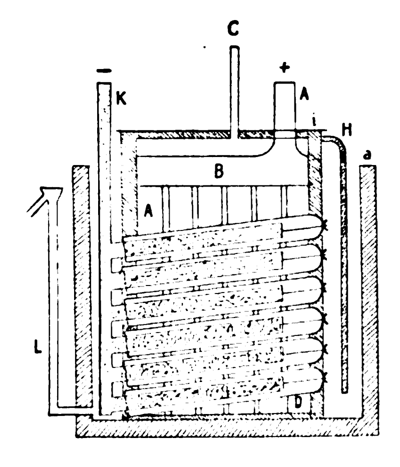


Fig. 289.

stehen. Seit den Arbeiten Oettels weiss man, dass es, um die Stromausbeute zu erhöhen und um die Wiedervereinigung des Chlors mit dem in den Anodenraum gelangten Alkali zu beschränken, vorteilhaft ist, die Anodenflüssigkeit anzusäuern, sobald sich etwas starke Bildung von unterchlorigsauren Salzen zeigt (siehe auch Andreoli, D.R.-P. Nr. 69720 vom 31. Dezember 1892, und Le Sueur, Jahrbuch der Elektrochemie **4**, 342). Das ist jedoch nicht genügend, um alles Chlor rein zu erhalten und die Sauerstoffverbindungen völlig zu zerstören. Es ist zu dem Zwecke vielmehr eine dauernde Zufuhr von Salzsäure empfehlenswert, deren Grösse durch Betriebsanalysen laufend bemessen werden muss. „Volta" stellt nun die Salzsäure aus Produkten der Elektrolyse selbst dar, also so, dass ein Teil des erzeugten Chlors ausserhalb des Apparates mit einem Teile des Wasserstoffes zu derjenigen Salzsäuremenge verbrannt und der Anodenlösung gasförmig zugeführt wird, die gerade

1) Vergl. auch Jahrb. d. Elektrochemie **1**, 211.

2) Man lasse sich durch die Figur nicht täuschen. Der scheinbar kappenförmige Verschluss der Röhrendiaphragmen (in der Figur rechts) stellt nur die Bügel dar, an welchen die weiter unten erwähnten Flügelschrauben befestigt sind.

1) Ueber das amerikanische Patent ist bereits kurz berichtet (siehe diese Zeitschrift **7**, 157).

hinreicht, um die unterchlorige Säure zu zerstören. Selbstverständlich muss die Salzsäuremenge sehr genau geregelt werden, am bequemsten durch Regulierung eines Hahnes in dem Wasserstoff führenden Rohre, da ein Ueberschuss die Ausbeute an Chlor beeinträchtigt. In den Fig. 290 bis 295 ist die interessante Apparatur wiedergegeben. Zur Erklärung sei folgendes beigefügt: Fig. 290 giebt eine Gesamtansicht des Elektrolysators im Aufriss. Man sicht am oberen Teile die lange „Wasserstoffglocke" von trapezoïdaler Gestalt mit einem Manometerrohre *M* und einem Rohre *H*, durch welches dem Brenner Wasserstoff zugeführt wird. Dem mit *S* bezeichneten Sammelrohre strömt das Chlor aus verschiedenen Zersetzungszellen zu; bei *e* ist ein **T**-Stück angebracht, mit welchem für den Brenner Chlorgas entnommen wird. Fig. 291 zeigt den Elektrolysator in der Seitenansicht. Das im Rohre *s* strömende Salzsäuregas wird durch eine in Fig. 292 vergrössert dargestellte, aspiratorartig wirkende Vorrichtung *a* einem Flüssigkeitsstrome einverleibt, welcher durch eine Pumpe *P* hervorgerufen wird. Diese saugt die Flüssigkeit im unteren Teile des Anodenraumes an und presst sie bei *a* in seinen oberen Teil zurück. In Fig. 293 (Längsschnitt durch die Wasserstoffglocke) sind die Siebböden zu sehen, welche der Wasserstoff passiert, um an ihrer Fläche mechanisch mitgerissene Teile der Lösung zurückzulassen. Fig. 294 giebt eine Seitenansicht der Wasserstoffglocke. Diese ist mit einem Winkeleisen an eine Seitenwand des Elektrolysators befestigt. Auf der anderen Seite schliesst die am unteren Längsrande der Glocke angebrachte Gummileiste *g* diese gegen die anliegende Wand *W* nicht gasdicht ab, sondern dient nur dem Zwecke, dem Gase den Austritt aus *K* so weit zu erschweren, dass stets eine genügende Menge Wasserstoff in der Glocke abgefangen werden kann. Fig. 295 zeigt schliesslich den Verbrennungsapparat. Die Chlor-Wasserstoffflamme brennt innerhalb eines weiten, oben und unten gut abgedichteten Lampencylinders. Er ist mit einem Drahtnetz umgeben, um beim Zerspringen des Glases das Umherschleudern der Splitter zu verhindern.

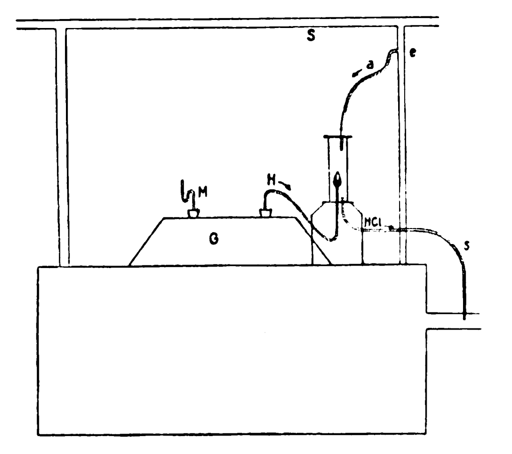


Fig. 290

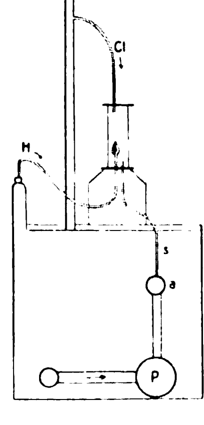


Fig. 291.

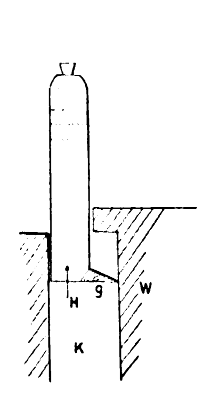
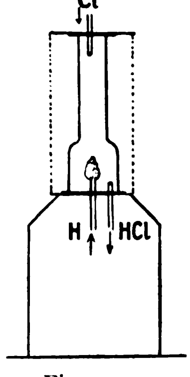


Fig. 294.



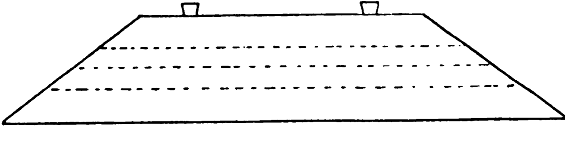


Fig. 292. Fig. 293. Fig. 295.

Man sieht, dass niemals Wasserstoff in den Anodenraum gelangen kann, was sehr gefährlich wäre, höchstens Chlor, welches dem Brenner stets im Ueberschusse zuströmen muss. Selbstverständlich kann das Salzsäuregas eines Verbrennungsapparates für mehrere Zersetzungszellen benutzt werden. —y.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Zu den Mitteilungen aus den Vorlesungsverzeichnissen (Heft 44) sei berichtigend, resp. ergänzend nachgetragen, dass physikalisch-chemische Vorlesungen in Heidelberg allerdings durch eine einstündige Vorlesung von Precht vertreten waren und nunmehr durch

die Berufung von Bredig besondere Vorsorge für die Vertretung dieses Faches getroffen ist.

Göttingen. Der bekannte Meister Prof. Joseph Joachim wurde zum Dr. phil. h. c. ernannt.

Hannover. Prof. O. Wiedeburg (Phys.) starb im Alter von 34 Jahren.

Wien. H. Mache habilitierte sich für Physik.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Siemens & Halske, A.-G., Berliner Werk. Internationale Ausstellung für **Feuerschutz und Feuerrettungswesen 1901.** Interessante Zusammenstellung der für das Feuerwehrwesen wichtigen Anlagen und Apparate mit vielen Abbildungen.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin beschreibt zwei **statische Voltmeter** für den Messbereich zwischen 8000 und 25000 Volt, resp. 10000 und 40000 Volt. Das Instrument beruht darauf, dass unter dem Boden eines 10000-Voltmeters drei bis vier Kondensatoren, hintereinander geschaltet, angebracht werden, von deren einem sich das Voltmeter abzweigt. Legt man 40000 Volt an die Kondensatoren an, so misst man im Instrument thatsächlich nur 10000 Volt. Eine besondere Aichung ist natürlich notwendig.

Auf der Internationalen Ausstellung für Feuerschutz und Feuerrettungswesen Berlin ist von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft ein Pavillon mit einer grossen Anzahl von **Nernstlampen** neuester Konstruktion ausgestellt. Der Strom wird geliefert durch eine A. E. G.-Gleichstrom-Dynamo, welche durch einen von der „Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg, A.-G." gebauten Dieselmotor angetrieben wird. Der Pavillon und der Dieselmotor können täglich von 4 1/2 Uhr nachmittags bis 10 Uhr abends besichtigt werden.

Uns ging die Probenummer der **„Deutschen Export-Revue"** zu, herausgegeben von A. Blom unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner der Wissenschaft und Praxis, Verlag der Deutschen Verlagsanstalt in Stuttgart, vorm. Hallberger. Es sollen sowohl in deutscher wie in englischer Sprache am 1. Juni, 1. September, 1. Dezember und 1. März je eine Nummer erscheinen. Jahresabonnement 5 Mk. in Europa, 6 Mk. ausserhalb Europas (exklusive Porto). Die vollständige Unabhängigkeit von der Technik, wodurch allein eine objektive Behandlung und Darstellung der Errungenschaften deutscher Industrie ermöglicht wird, berechtigt, dieser Export-Zeitschrift ein längeres Leben zu prophezeien, als es früheren ähnlichen Unternehmungen zu teil wurde.

73. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE.

Aus der soeben ergangenen Einladung zur **73. Naturforscher-Versammlung,** die vom 22. bis 28. September tagen wird, sei folgendes für unsere Leser als von besonderem fachlichen Interesse mitgeteilt: In allgemeinen Sitzungen wird behandeln:

Montag: Lecher-Prag: Ueber die Hertzsche Entdeckung elektrischer Wellen und deren weitere Ausgestaltung; Hofmeister-Strassburg: Der chemische Hausrat der Zelle.

Mittwoch: Die neuere Entwicklung der Atomistik (Ionen, Gas-Ionen und Elektronen) durch die Referate von Kaufmann-Göttingen: Die Entwicklung des Elektronenbegriffs, Geitel-Wolfenbüttel: Ueber die Anwendung der Lehre von den Gas-Ionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität, Paul-Tübingen: Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie, His jun.-Leipzig: Die Bedeutung der Ionentheorie in der klinischen Medizin.

Donnerstag: Ostwald-Leipzig: Ueber Katalysatoren.

Freitag: Nernst-Göttingen: Ueber die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorieen für die Chemie.

Von den einzelnen Sitzungsprogrammen seien hier nur die der Abteilungen 2, 3, 4, 5 im Auszug wiedergegeben:

4. Abteilung: Chemie, einschl. Elektrochemie.

Bechhold-Frankfurt a. M.: Ueber Phosphorsäureester der Albumine. Hantzsch-Würzburg: a) Ueber den Zustand von Elektrolyten in wässeriger Lösung; b) Ueber Struktur-Isomerie bei anorganischen Verbindungen. Hofmann-München: Die Euxen-Erde. Kehrmann-Genf: Ueber Salze des Phenazoxoniums und Phenazthioniums, die Stammkörper der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe. Küster-Clausthal: a) Beiträge zur Chemie der Sulfide; b) Das elektrochemische Verhalten des Schwefels. Loewenherz-Berlin: Ueber die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium. Markwald-Berlin: Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöls. Reff-Berlin: Ueber das Eisenoxyd und seine Hydrate; Bildung des Braun- und Roteisensteines. Rischbieth-Hamburg: Ueber gasvolumetrische Schul- und Vorlesungsversuche. Traube-Berlin: Ueber das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen. Wedekind-Tübingen: Ueber die Produkte der Halogenwasserstoffentziehung aus Säurehalogeniden. Weyl-Charlottenburg: Oxydationen mittels Ozon. Wohlwill-Hamburg: Ueber das Zerfallen der Anode.

2. Abteilung: Physik, einschl. Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie.

Abegg-Breslau: Eine neue Methode zur direkten Bestimmung von Ionen-Beweglichkeiten in wässerigen Lösungen (nach Versuchen von B. D. Steele). Ahlborn-Hamburg: Ueber den Mechanismus des Widerstandes flüssiger Medien (mit Demonstration). Archenhold-Treptow: Die Entwicklung der Fernrohr-Technik im 19. Jahrhundert (mit Lichtbildern). Blochmann-Kiel: Ueber elektrische Strahlentelegraphie. Braun-Strassburg: Ueber elektrische Wellentelegraphie. v. Geitler-Prag: Ueber Kathodenstrahlen. Gleichen-Berlin: Die Helligkeit und Farbe des verfinsterten Mondes. Grunmach-Berlin: a) Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von Quecksilber gegen wässerige Lösungen nach der Kapillarwellen-Methode (nach gemeinsam mit Dr. Luyken ausgeführten Versuchen); b) Ueber die Volumänderung des Quecksilbers beim Schmelzen und die thermische Ausdehnung des starren Quecksilbers. Hesekiel-Berlin: Neuartige Photographieen in natürlichen Farben. Hoppe-Hamburg: Ueber elektrodynamische Konvektion. Kahlbaum-



Basel: Ueber destillierte Metalle. Marcuse-Berlin: Ein neues photographisches Universalinstrument zur geographischen Ortsbestimmung. Mewes-Berlin: Grundlagen und Hauptresultate der Aetherschwingungstheorie in Physik und Psychophysik. Möller-Braunschweig: Drehschwingung und Centralschwingung in Beziehung zu Magnetismus und Elektrizität. Müller-Erzbach-Bremen: Das Messen des Dampfdruckes durch Verdunstung. Precht-Heidelberg: Eigenschaften der Becquerelstrahlen. Ruhmer-Giessen: Ueber das Photographophon. Voller-Hamburg: Versuche über remanenten und latenten Magnetismus. Wachsmuth-Rostock: Die innere Wärmeleitung in Flüssigkeiten. Walter-Hamburg: a) Ueber die Haga und Windschen Beugungsversuche mit Röntgenstrahlen (mit Demonstrationen); b) Ein photographischer Apparat zur genaueren Analyse des Blitzes.

3. Abteilung: Angewandte Mathematik und Physik (Elektrotechnik und Ingenieur-Wissenschaften).

Bauch-Potsdam: Vorausbestimmung der Kurvenform einer Wechselstromspannung. Benischke-Berlin: Die Schutzvorrichtungen der Starkstromtechnik gegen atmosphärische Entladungen. Frahm-Hamburg: Neuere Untersuchungen im Schiff- und Schiffsmaschinenbau auf der Werft von Blohm & Voss (der Vortrag findet auf der Werft statt). v. Gaisberg-Hamburg: Die Einrichtung der Hamburgischen Elektrizitätswerke, mit Besichtigung der Centrale in der Carolinenstrasse. Hoppe-Hamburg: Naturforschung und Technik. Kammerer-Charlottenburg: Die Erhaltung der Energie vom Standpunkte des Ingenieurs. Liebenow-Berlin: Ueber den gegenwärtigen Stand der Akkumulatorentechnik. Lorenz-Göttingen: Schwingungen rotierender Wellen. Simon-Frankfurt a. M.: Tönende Flammen und Flammentelegraphie.

5. Abteilung: Angewandte Chemie, einschl. Agrikulturchemie und Nahrungsmittel-Untersuchung.

Ahrens-Breslau: Die Cellulose. Delbrück-Berlin: Die Entwicklung der Gärungstechnik in den letzten Jahren unter dem Einfluss wissenschaftlicher Forschung. Erdmann-Halle: Ueber gelbes Arsen. Wagner-Leipzig: Ueber einheitliche Titersubstanzen.

NEUE BÜCHER.

Ueber die Chemie der extremen Temperaturen. Von G. Bredig. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. 1901. Sonderabdruck aus Physikal. Zeitschr. II. 32 Seiten. Preis 0,60 Mk.

Das allgemein interessante Thema dieses Vortrages verdient ebenso wie seine Behandlung einen empfehlenden Hinweis an dieser Stelle. Der Verfasser behandelt zunächst die mannigfaltigen modernen Methoden zur Erzeugung und Messung extremer Wärme- und Kältegrade; daran schliessen sich die für die chemischen Reaktionen gefundenen wichtigen thermodynamischen und sonstigen Gesetzmässigkeiten. Der ganze Gegenstand ist mit grosser Vollständigkeit und sorgfältiger Anführung der einschlägigen Litteratur behandelt, so dass dem handlichen Heftchen eine gute Aufnahme nicht nur gewünscht, sondern auch prophezeit werden darf. R. A.

Taschenbuch für den Acetylentechniker 1901. Von Dr. A. Ludwig. Verlag von S. Calvary & Co., Berlin. VIII und 128 Seiten. Preis 3 Mk.

Allen Interessenten und Konsumenten von Carbid und Acetylen bringt das handliche Büchlein praktische Auskunft über die einschlägigen Fragen. Ausser einigen Tabellen werden Kapitel gegeben über Herstellung und Beurteilung des Carbids, des Acetylens, über Leitungsanlagen, Oekonomieberechnungen, behördliche Vorschriften; den Schluss bildet ein kleines industrielles Adressenbuch und ein Bezugsquellenverzeichnis, welche die Brauchbarkeit für praktische Zwecke noch erhöhen. Das Gebotene erscheint dem Referenten, soweit er sich ein Urteil bilden kann, gut und zweckentsprechend. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 60. 22. August 1901. VII. Jahrgang.

BEITRÄGE ZUR ELEKTROLYTISCHEN REDUKTION DER NITRITE.

Von Dr. *Ber Suler*.

(Schluss.)

B. Elektrolytischer Teil.

Als Elektrolyt bei den folgenden Versuchen diente ein von Merck bezogenes Kaliumnitrit, Kalium nitrosum purissimum, welches 84 bis 87 % an Nitrit enthielt. Das übrige bestand aus Kohlensäure, KOH, Wasser, 1,4 % Nitrat und etwa 0,2 % Chlor. Ganz reines Kaliumnitrit war nicht zu erhalten. Diese Beimengungen beeinträchtigen aber jedenfalls die Bestimmung der Elektrolysenprodukte nicht[1]) und dürften wohl auch kaum einen schädlichen Einfluss auf den Gang der Elektrolyse ausüben.

Die Nitritlösung zeigt einen Stich ins Gelbe und ist bei hoher Konzentration deutlich gelb[2]).

In jeder Nitritlösung wurde vor der Elektrolyse zuerst der Nitritgehalt durch Kaliumpermanganat nach der Feldhaus-Lungeschen Methode bestimmt.

Da es sich im vorliegenden Falle nur um die Untersuchung der Reduktionswirkung des Stromes handelte, so musste mit Diaphragma gearbeitet werden, um die oxydierende Einwirkung des anodischen Sauerstoffs auf die Reduktionsprodukte zu verhindern. Als Diaphragma wurden mässig poröse Thonzellen angewandt, deren Inneres den Anodenraum bildete. Ein starkwandiges Becherglas, in dem die Thonzelle sich befand, bildete den Kathodenraum. Das Ganze wurde im nötigen Falle in eine weite Glasschale gestellt, um das Elektrolysiergefäss mit Leitungswasser kühlen zu können.

Das Arbeiten mit Diaphragma erheischte eine zweckentsprechende Anodenflüssigkeit. Bei Anwendung von Nitrit- oder Nitratlösungen als Anodenflüssigkeit entstehen grosse Unregelmässigkeiten. Die Badspannung steigt sehr hoch, und die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark; wahrscheinlich infolge der sich im Anodenraum entwickelnden Stickoxyde, welche die Anode umhüllen und grosse Polorisation, bezw. einen hohen Uebergangswiderstand verursachen. Am glattesten verläuft die Elektrolyse bei Verwendung von konzentrierten Natrium- oder Kaliumcarbonatlösungen als Anodenflüssigkeiten; bei den späteren Versuchen ist von mir als Anodenflüssigkeit fast ausschliesslich Kaliumcarbonatlösung angewandt worden.

Als Anode diente bei allen Versuchen ein schmales Platinblech, als Kathode ein Zinkblech in Cylinderform.

Um eine gleichmässige Verteilung der sich bildenden Reduktionsprodukte zu bewirken, wurde während der Elektrolyse die Kathodenflüssigkeit häufig (etwa alle 5 Minuten) mit einem Glasstabe durchgerührt.

Zur Messung der Strommenge wurde in den Stromkreis ein Kupfervoltameter eingeschaltet, das es gestattete, durch das an seiner Kathode abgeschiedene Kupfer die Amp.-Stunden genau zu messen.

Die ganze Versuchsanordnung war wie folgt getroffen:

Der Strom ging vom positiven Pol durch einen grösseren Regulierwiderstand in das Kupfervoltameter, von da in ein technisches Ampèremeter, welches die Stromstärke anzeigte; vom Ampèremeter floss der Strom in die Versuchszellen und von der Kathode durch einen Kurbelwiderstand, der die Innehaltung gleicher

---

1) Bei der Bildung von untersalpetriger Säure könnte der Chlorgehalt die quantitative Bestimmung der letzteren in Form von Nitrosylsilber, $Ag_2N_2O_2$, beeinträchtigen, da auch Chlorsilber mit ausfallen würde. In diesem Falle kann die Reinigung des Nitrits auf folgende Weise geschehen. Die angewandte Menge von Kaliumnitrit wird in nicht zuviel Wasser gelöst und das Chlor mit festem Silbernitrit ausgefällt ($KCl + AgNO_2 = AgCl + KNO_2$). Die klar abgestandene Flüssigkeit wird geprüft, ob Silber im Ueberschusse vorhanden. Ist dies der Fall, so wird die geringe Menge überschüssigen Silbers ganz vorsichtig mit einer sehr verdünnten Lösung von Chlorkalium ausgefällt. (Vergl. Zechlin l. c.)

Da bei meinen Elektrolysen die Bildung von untersalpetriger Säure kaum vorauszusehen, der Chlorgehalt des Nitrits ohnedies gering war, so konnte die Reinigung unterlassen werden.

2) Vergl. E. Divers, Chem. Centralblatt **1900**, 12, 65.

Stromstärke während des ganzen Versuches gestattete, zurück zum negativen Pol. Ausserdem waren die Elektroden, um eine Messung der Badspannung zu ermöglichen, im Nebenschluss mit einem Voltmeter verbunden. — Die inneren Vorgänge bei der Elektrolyse der Nitrite an der Kathode, sowie an der Anode können in folgender Weise theoretisch erläutert werden.

Zur Anode wandert das Anion des KNO_2 — Moleküls — NO_2 und macht dort aus dem Wasser Sauerstoff frei, durch welchen die gebildete salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird:

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + O;$$
$$HNO_2 + O = HNO_3.$$

An der Kathode zersetzt das Kation $+K$ das Wasser unter Bildung von KOH und Freimachen des Wasserstoffs. Der Wasserstoff wirkt dann in folgendem Sinne auf das Nitrit ein:

$$KNO_2 + 4\,H = NH_2 \cdot OH + KOH$$
$$NH_2 \cdot OH + 2\,H = NH_3 + H_2O.$$

Ehe ich zur Beschreibung der elektrolytischen Versuche übergehe, sei hier noch kurz der Gang für die analytische Bestimmung der Reduktionsprodukte Hydroxylamin und Ammoniak zusammengefasst.

a) Bestimmung des Hydroxylamins.

Zu einer gemessenen Menge kochender Fehlingscher Lösung wird aus einer Bürette die Kathodenflüssigkeit bis zur Entfärbung der Fehlingschen Lösung zugetröpfelt (bei hohem Hydroxylamingehalt ist erstere eventuell vorher zu verdünnen).

b) Bestimmung des Ammoniaks.

Ein aliquoter Teil der Kathodenflüssigkeit (gewöhnlich 10 ccm) wird in einen, die entsprechenden Mengen Kupfersulfat und Kalilauge (1 : 3) enthaltenden Erlenmeyerkolben hineinpipettiert und in vorgeschlagene titrierte Schwefelsäure (etwa $^1/_{10}$ n.) destilliert, bis der Nachlauf nicht mehr alkalisch reagiert. Die überschüssige Säure wird mit etwa $^1/_{10}$ n. Kalilauge zurücktitriert.

Reihe I.

Einfluss der Konzentrationsänderungen.

Diese Reihe enthält die Versuche der elektrolytischen Reduktion unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen, und zwar erstrecken sich die Untersuchungen auf Nitritlösungen von 5 bis 25 % Nitritgehalt. Für jede Elektrolyse wurde 100 ccm der betreffenden Nitritlösung als Kathodenflüssigkeit angewandt, als Anodenflüssigkeit diente, bis auf Versuch I, konzentrierte Kaliumcarbonatlösung. Die Stromstärke betrug bei allen Versuchen 2 Amp., und da die innere Kathodenfläche 1 qdm ausmachte, so giebt die Stromstärke zugleich die Stromdichte (Stromstärke pro Quadratdecimeter) an (D 100 = 2 A).

Kfl. bedeutet Kathodenflüssigkeit, Tk. — Temperatur der Kathodenflüssigkeit, Cu — das im Kupfervoltameter ausgeschiedene Kupfer und A.-St. — die daraus berechnete Strommenge in Amp.-Stunden. Letztere betrug in allen Versuchen dieser Reihe, sowie in denen der Reihen II und III annähernd 3 Amp.-Stunden.

a) Fünfprozentige Lösung.

Versuch I.

	$NH_2 \cdot OH$	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel:	10 ccm	10 ccm	—	Tk=16—17°
Kfl. fünffach verdünnt	22,3 ccm	—	—	—	Cu = 3,5127 g = A.-St. 2,97
Fehlingsche Lösung (8,548 g Cu i. L.)	10 „	—	—	—	—
CuO in Form von Kupfersulfat . .	—	0,1608 g	0,1608 g	—	Badspannung: 8 bis 6 Volt
KOH (1 : 3) . . .	—	3 ccm	3 ccm	—	—
H_2SO_4 (4,05 g i. L.)	—	6,1 „	6,0 „	6,05 ccm	—
100 ccm Kfl enthalten	0,5 g	—	—	0,104 g	—

Die Kathodenflüssigkeit enthielt (wie durch Titration mit $KMnO_4$ in der bei der Ammoniakdestillation zurückbleibenden Flüssigkeit ermittelt wurde) unzersetztes KNO_2 2,812 g. Demnach wurde vom Strom reduziert 5 bis 2,812 = 2,188 g KNO_2. Die Mengen des Hydroxylamins und des Ammoniaks entsprechen 1,81 g KNO_2. Mithin zersetzten sich 0,378 g KNO_2 in anderer Weise, was 7,5 % des angewandten Nitrits ausmacht.

In diesem Versuche wurde als Anodenflüssigkeit eine konzentrierte Natriumcarbonatlösung angewandt. An der Kathode zeigte sich während der Elektrolyse lebhafte Gasentwicklung, welche meistenteils auf entweichenden Wasserstoff zurückzuführen ist. Die Kathodenflüssigkeit roch deutlich nach Ammoniak. Die Badspannung betrug anfangs 8 Volt und ging während der Elektrolyse bis zu 6 Volt herunter. Die Temperatur der Kathodenflüssigkeit wurde auf 16 bis 17° gehalten. Im Kupfervoltameter hatten sich

3,5127 g *Cu* abgeschieden = einer Strommenge von 2,97 Amp.-Stunden, da 1 Amp.-Stunde 1,181 g *Cu* abscheidet.

Aus den angeführten Daten lässt sich die Stromausbeute an Hydroxylamin und Ammoniak berechnen. Unter Stromausbeute ist das prozentische Verhältnis der analytisch gefundenen Menge eines Körpers zu der berechneten gemeint, unter der Annahme, dass durch die gesamte Strommenge nur der betreffende Körper gebildet würde.

Der Theorie nach würden sich pro Amp.-Stunde, im Falle, dass die gesamte Strommenge ausschliesslich zur Bildung eines Produktes verbraucht wäre, folgende Mengen der Reduktionsprodukte Hydroxylamin und Ammoniak bilden:

1 A.-St. lief. 0,03740 g *H*.

$HNO_2 + 4H = NH_2.OH + H_2O$,

$H \text{ pro A.-St.} \times \frac{NH_2 \cdot OH}{4} = 0{,}0374 \times \frac{33}{4}$ „ „ 0,30855 g $NH_2.OH$.

$HNO_2 + 6H = NH_3 + 2H_2O$,

$H \text{ pro A.-St.} \times \frac{NH_3}{6} = 0{,}0374 \times \frac{17}{6} =$ „ „ 0,10600 g NH_3.

Die bei dem Versuch verbrauchte Strommenge beträgt 2,97 Amp.-Stunden.

2,97 A.-St. liefern theoretisch 0,9164 g NH_3O,
„ „ „ „ 0,3150 „ NH_3,
gefunden in 100 ccm Kfl. 0,5000 „ NH_3O,
„ „ „ „ „ 0,1040 „ NH_3.

Daraus ergiebt sich eine Stromausbeute für $NH_2OH = 54{,}56\,\%$, für $NH_3 = 33{,}02\,\%$, also Verlust $= 12{,}42\,\%$.

Der Stromverlust wird auf den während der Elektrolyse entweichenden Wasserstoff, möglicherweise auch Stickstoff[1]) zurückzuführen sein.

Versuch II.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk: 14—15°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 4,48 ccm	10 ccm	10 ccm	—	*Cu* 3,5655 g = A.-St. 3
CuO in Form von Kupfersulfat . .	—	0,1608 g	0,1608 g	—	Badspannung:
KOH (1 : 3) . . .	—	5 ccm	5 ccm	—	5,3 bis 5 Volt
H_2SO_4	—	5,9 „	5,9 „	5,9 ccm	—
100 ccm Kfl. enthalten	0,5 g	—	—	0,1013 g	—

In der Kathodenflüssigkeit wurden 0,29812 g unzersetztes KNO_2 gefunden. Reduziert wurden 2,0188 g KNO_2. Die Mengen von Hydroxylamin und Ammoniak entsprechen 1,8 g KNO_2, 0,2188 g zersetzten sich mithin in anderer Richtung, was 4,4 % des angewandten Nitrits beträgt. — In diesem Versuche wurde, wie in allen weiteren, eine konzentrierte Kaliumcarbonatlösung als Anodenflüssigkeit angewandt. Infolge der grösseren Konzentration und Leitfähigkeit der Anodenflüssigkeit war die Badspannung geringer als im vorigen Versuche. Während der Elektrolyse zeigte sich eine lebhafte Gasentwicklung. Ammoniakgeruch war deutlich. Für die gefundenen Mengen von Hydroxylamin und Ammoniak ergiebt sich eine Stromausbeute für $NH_2OH = 54\,\%$, für $NH_3 = 31{,}0\,\%$, also Verlust $= 14{,}1\,\%$.

1) Ausser direkter Bildung durch die Reduktion könnte der Stickstoff durch teilweise Bildung von Ammoniumnitrit, welcher Körper sich bekanntlich leicht in Wasser und Stickstoff zersetzt, auch indirekt entstehen.

Es sollte noch untersucht werden, ob sich bei der Elektrolyse Hyponitrit gebildet hat. Zu diesem Zwecke liess ich eine bestimmte Menge der Kathodenflüssigkeit in ein Becherglas, in dem sich feuchtes Quecksilberoxyd befand, fliessen, um auf diese Weise das Hydroxylamin zu zerstören. Nach dem Abfiltrieren vom Quecksilberoxyd und Auswaschen neutralisierte ich das Filtrat mit verdünnter Essigsäure und setzte einige Tropfen Silbernitrat zu. Es entstand keine Spur vom charakteristisch gelben Nitrosylsilber. Ich wiederholte diese Prüfung mehrmals mit verschiedenen Mengen der Kathodenflüssigkeit, das Resultat blieb negativ. Auch bei den folgenden Versuchen konnte keine Spur von untersalpetriger Säure entdeckt werden. Demnach entsteht bei einer Zinkkathode, auch unter den verschiedenen Bedingungen, keine untersalpetrige Säure.

b) Zehnprozentige Lösung.

Versuch III[1]).

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 15—17°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 10,64 ccm	10 ccm	10 ccm	—	*Cu* 3,6760 g = A.-St. 3,11
H_2SO_4	—	10,3 ccm	10,3 ccm	10,3 ccm	Badspannung: 6 bis 5,3 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,21043 g	—	—	0,17688 g	—

1) Auch hier, sowie in den weiteren Versuchen sind bei der Bestimmung des Ammoniaks die entsprechenden Mengen Kupfersulfat und Kalilauge (1 : 3) zugesetzt worden.

Die Badspannung sinkt während der Elektrolyse, die Stromstärke bleibt konstant. Beträchtliche Gasentwicklung. Es ergiebt sich eine Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 21{,}9\ \%$, für $NH_3 = 53{,}7\ \%$, also Verlust $= 24{,}4\ \%$.

Versuch IV.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 15° — 15,5°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 11,52 ccm	10 ccm	10 ccm	—	Cu 3,690 g = A.-St. 3,12
Verbraucht H_2SO_4	—	10,35 „	10,3 „	10,33 ccm	Badspannung: 6 bis 5,1 Volt
100 ccm Kfl. . . .	0,19436 g	—	—	0,1774 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 20{,}2\ \%$, für $NH_3 = 53{,}6\ \%$, also Verlust $= 26{,}2\ \%$.

Versuch V.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk 15—16°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 11,12 ccm	10 ccm	10 ccm	—	Cu = 3,69 g = A.-St 3,12
H_2SO_4	—	10,8 „	10,5 „	10,65 ccm	Badspannung: 5 bis 4,6 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,201 5 g	—	—	0,1830 g	—

Beträchtliche Gasentwicklung während der Elektrolyse. Die Kathodenflüssigkeit roch ziemlich stark nach Ammoniak. Während bei den vorigen, sowie den folgenden Versuchen stets eine blank geputzte Kathode angewandt wurde, war in diesem Versuch die Kathode ziemlich rauh und angegriffen. Es scheint aber, dass die Rauhheit der Kathodenfläche keinen besonderen Einfluss auf die Reduktionsergebnisse hat, denn die Stromausbeute ist fast übereinstimmend mit der des vorigen Versuchs, nämlich für $NH_2 \cdot OH = 20{,}9\ \%$, für $NH_3 = 55{,}3\ \%$, also Verlust $= 23{,}8\ \%$.

c) 15 prozentige Lösung.

Versuch VI.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Zehnfach verdünnte Fehlingsche Lösung	25 ccm	—	—	—	Tk = 16°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 11,2 ccm	10 ccm	5 ccm	—	Cu = 3,6205 g = A.-St. 3,07
Verbraucht H_2SO_4	—	14,6 „	7,3 „	14,6 ccm	Badspannung 5,8 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,05 g	—	—	0,2507 g	—

Während der Elektrolyse schwache Gasentwicklung. Kathodenflüssigkeit riecht sehr stark nach NH_3.

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 5{,}3\ \%$, für $NH_3 = 77{,}05\ \%$, also Verlust $= 17{,}65\ \%$.

Unzersetztes Nitrit gefunden 12,482 g.

Versuch VII.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Zehnfach verdünnte Fehlingsche Lösung	25 ccm	—	—	—	Tk = 14—15°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 8,9 ccm	10 ccm	10 ccm	—	Cu = 3,7120 g = A.-St. 3,17
Verbraucht H_2SO_4	—	15 „	14,9 „	14,95 ccm	Badspannung 5,3 — 4,8 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,0629 g	—	—	0,25674 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 6{,}5\ \%$, für $NH_3 = 77{,}1\ \%$, also Verlust $= 16{,}4\ \%$.

Versuch VIII.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Zehnfach verdünnte Fehlingsche Lösung	25 ccm	—	—	—	Tk = 16°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 7,25 ccm	10 ccm	10 ccm	—	Cu = 3,7120 g = A.-St. 3,17
Verbraucht H_2SO_4	—	13,5 „	14,3 „	15 ccm	Badspannung 4 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,0772 g	—	—	0,2404 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 8\ \%$, für $NH_3 = 72{,}2\ \%$, also Verlust $= 19{,}8\ \%$.

d) 25 prozentige Lösung.

Versuch IX.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Zehnfach verdünnte Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	--	Tk = 15°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 12 ccm	10 ccm	10 ccm	—	Cu = 3,7305 g = A.-St. 3,16
H_2SO_4	--	14,2 „	14,2 „	14,2 ccm	Badspannung: 5 bis 4,7 Volt
100 ccm Kfl enthalten	0,01866 g	—	—	0,2348 g	—

Während der Elektrolyse schwache Gasentwicklung. Kathodenflüssigkeit riecht stark nach Ammoniak.

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 1{,}9\ \%$, für $NH_3 = 72{,}8\ \%$, also Verlust $= 25{,}3\ \%$.

Versuch X.

	NH_2OH	NH_3			Versuchs-bed ngungen
		1	2	Mittel:	
Zehnfach verdünnte Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 15°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 11 ccm	10 ccm	10 ccm	—	Cu = 3,7395 g = A.-St. 3 16
Verbraucht H_2SO_4	—	14 „	14,2 „	14,1 ccm	Badspannung: 5,3 — 5,2 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,02035 g	—	—	0,24215 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 2{,}1\ \%$, für $NH_3 = 72{,}3\ \%$, also Verlust $= 25{,}6\ \%$.

Versuch XI.

NH_2OH	NH_3	Versuchsbedingungen
Spuren	0,24975 g	Tk = 18° — 20°
—	i. d. gesamten Kathodenflüssigkeit	Cu = 3,4608 g = A.-St. 2,9

Stromausbeute für $NH_3 = 81{,}2\ \%$.

Bei all diesen Versuchen wurde zur Bestimmung des Hydroxylamins eine Fehlingsche Lösung vom Gehalte 8,548 g Cu i. L. oder die zehnfache Verdünnung derselben, zur Bestimmung des Ammoniaks eine Schwefelsäure vom Gehalte 4,95 g H_2SO_4 i. L. angewandt.

Ein Versuch mit einer einprozentigen Lösung ergab nach 2 Amp.-Stunden bei der Analyse nur Ammoniak und kein Hydroxylamin. Da alles Nitrit zersetzt war, so ist anzunehmen, dass in diesem Falle der elektrische Strom das gebildete Hydroxylamin weiter in Ammoniak übergeführt hat. Weitere Versuche zeigten nämlich, dass jede Hydroxylamin und Nitrit enthaltende Kathodenflüssigkeit bei genügendem Elektrolysieren vollständig zu Ammoniak reduziert wird.

Uebersichtstabelle I.

Versuch	Konzentration	Stromstärke $= D_{100}$	A.-St.	Stromausbeute	
				NH_2OH	NH_3
I	5 %	2 Amp.	2,97	54,56 %	33,02 %
II	„	„	3,00	54,00 „	31,90 „
III	10 %	„	3,11	21,9 „	53,7 „
IV	„	„	3,12	20,2 „	53,6 „
V	„	„	3,12	20,9 „	55,3 „
VI	15 %	„	3,07	5,3 „	77,05 „
VII	„	„	3,17	6,5 „	77,1 „
VIII	„	„	3,17	8,0 „	72,2 „
IX	25 %	„	3,16	1,9 „	72,8 „
X	„	„	3,16	2,1 „	72,3 „
XI	„	„	2,90	Spuren	81,2 „

Aus dieser Tabelle ergiebt sich folgende Zusammenstellung der mittleren Werte der Stromausbeuten von Hydroxylamin und Ammoniak in Prozenten.

Konzentration	mittlere Stromausbeute	
	NH_2OH	NH_3
5 %	54,28 %	32,46 %
10 „	21,0 „	54,2 „
15 „	6,6 „	75,45 „
25 „	2,0 „	75,44 „

Vergl. die graphische Darstellung (Fig. 296).

Wie aus dieser Figur zu ersehen, ist der Einfluss der Konzentration der Nitritlösung auf die Bildung der Reduktionsprodukte Hydroxylamin und Ammoniak sehr gross, und zwar steigt die Hydroxylaminausbeute mit der Verdünnung und fällt mit der Konzentrierung der Lösung, während die Ammoniakausbeute die umgekehrte Tendenz zeigt, mit der Verdünnung zu fallen und mit der Konzentrierung zu steigen.

Mittlere Stromausbeute.

Reihe I.

Quadrat = 10 mm (vierfach verkleinert)

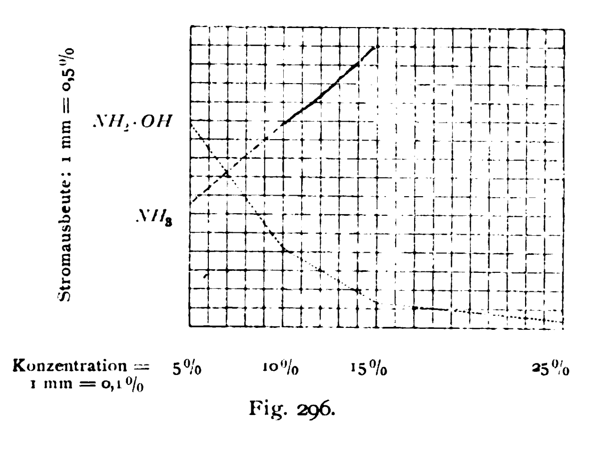


Fig. 296.

Bei 15 prozentiger Lösung ist das Maximum der Ammoniakausbeute erreicht und ändert sich bei 25 prozentiger Lösung nicht, während das Minimum der Hydroxylaminausbeute erst bei 25 prozentiger Lösung eintritt.

Auch nach den Angaben von Divers[1]) bei der rein chemischen Reduktion der Nitrite mit Natriumamalgam steigt die Hydroxylaminmenge mit grösserer Verdünnung. Wenn auch die Diverssche Annahme, dass das Ammoniak nur reduziertes Hydroxylamin sei, nicht absolut richtig ist, so ist doch wahrscheinlich, dass bei höherer Konzentration, wo die Wirkung des Stromes intensiver ist, der grösste Teil des Ammoniaks auf Kosten des Hydroxylamins

1) a. a. O.



durch die weitere Reduktion des letzteren entsteht.

Reihe II.

Einfluss der Veränderung der Stromdichte.

Diese Reihe umfasst die Versuche mit verschiedener Stromdichte.

Dieselben wurden immer mit je 100 ccm einer fünfprozentigen Nitritlösung ausgeführt. Als Anodenflüssigkeit diente konzentrierte Kaliumkarbonatlösung. Die Bezeichnungen wie in Reihe I.

Zuerst zwei Versuche mit einer Stromdichte $D_{100} = 5$ Amp., welche bei derselben Kathodenfläche (1 qdm) durch höhere Stromstärke (5 Amp.) erzielt wurde. Dabei ergab sich aber bei gleicher Amp.-Stundenzahl kein wesentlicher Unterschied in den Ausbeuten an Hydroxylamin und Ammoniak, verglichen mit den entsprechenden Versuchen der Reihe I, die mit einer Stromdichte $D_{100} = 2$ Amp. ausgeführt waren.

Versuch XII.

	NH_2OH	NH_3 1	NH_3 2	NH_3 Mittel:	Versuchsbedingungen
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—		—	Tk 23—25° Cu = 3.520 g = 2,08 A.-St.
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 4,72 ccm	10 ccm	10 ccm	—	
Verbraucht H_2SO_4		6.95 „	7.05 „	7 ccm	Badspannung 8 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,4744 g	—	—	0,1202 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 51,6$ %, für $NH_3 = 38$ %, also Verlust = 10,4 %.

Unzersetztes Nitrit gefunden 2,525 g.

Versuch XIII.

	NH_2OH	NH_3 1	NH_3 2	NH_3 Mittel:	Versuchsbedingungen
Zehnfach verdünnte Fehlingsche Lösung	50 ccm	—	—	—	Tk = 20—25° Cu = 3,4500 g = A.-St 2,93
Kathodenflüssigkeit (fünffach verdünnt)	Im Mittel: 12 ccm	—	—	—	
Kathodenflussigkeit	—	10 ccm	10 ccm	—	—
Verbraucht H_2SO_4	—	5.7 „	5.5 „	5,6 ccm	Badspannung 8—6 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,4644 g	—	—	0,09617 g	—

Sehr starke Gasentwicklung. Badspannung sinkt stark während der Elektrolyse, Stromstärke bleibt konstant.

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 51,4$ %, für $NH_3 = 31$ %, also Verlust = 17,6 %.

Unzersetztes Nitrit gefunden 2,538 g.

Diese Versuche ergeben einen mittleren Wert für die Stromausbeuten an Hydroxylamin 51,5 %, an Ammoniak 34,5 %.

Bei der Elektrolyse einer fünfprozentigen Lösung mit der Stromdichte $D_{100} = 2$ Amp. und derselben Kathodenfläche waren die mittleren Stromausbeuten für Hydroxylamin 54,28 %, für Ammoniak 32,46 %.

Der Unterschied ist also ganz gering und kann auch auf die um einige Grade höhere Temperatur bei den letzten zwei Versuchen zurückgeführt werden.

Wohl aber lassen sich grosse Unterschiede in den Ausbeuten an Hydroxylamin und Ammoniak erzielen, wenn die Stromdichte durch Variierung der Kathodenfläche geändert wird. Folgende Versuche mögen hierfür als Beleg dienen. D_{100} bedeutet Stromdichte, Ka Kathodenfläche.

a) $Ka = 8 \times 5 = 40$ qcm; $D_{100} = 5$ Amp.

Versuch XIV.

	NH_2OH	NH_3 1	NH_3 2	NH_3 3	NH_3 Mittel:	Versuchsbedingungen
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	—	Tk = 15—16°
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 7,68 ccm	10 ccm	10 ccm	20 ccm	—	Cu = 3.7085 g = 3,14 A.-St.
Verbraucht H_2SO_4	—	2,6 „	2,55 „	5,3 „	2,6 ccm	Badspannung: 7 bis 5,4 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,2915 g	—	—	—	0,04465 g	—

Die Stromstärke betrug $J = 2$ Amp.

Während der Elektrolyse lebhafte Gasentwicklung.

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 30,1$ %, für $NH_3 = 13,4$ %, also Verlust = 56,5 %.

Versuch XV.

	NH_2OH	NH_3 1	NH_3 2	NH_3 Mittel:	Versuchsbedingungen
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 14—15° Cu = 3,588 g = A.-St. 3,4
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 6,6 ccm	10 ccm	10 ccm	—	
Verbraucht H_2SO_4	—	2,7 „	2,6 „	2,65 ccm	Badspannung: 7.5 bis 6 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,33924 g	—	—	0,04552 g	—

Stromstärke $J = 2$ Amp., bleibt während des Versuches konstant. Lebhafte Gasentwicklung.

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 36,1$ %, für $NH_3 = 14,1$ %, also Verlust = 49,8.

b) Ka = 4 × 5 = 20 qcm; D_{100} = 10 Amp.

Versuch XVI.

	NH_2OH	NH_3			Versuchs-bedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 18–19⁰ Zeitdauer 1³⁰ Std. = A.-St. 3 Bad-spannung: 8 bis 6,5 Volt
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 9,04 ccm	10 ccm	20 ccm	—	
H_2SO_4	—	1,9 „	3,8 „	1,9 ccm	
100 ccm Kfl. enthalten	0,4277 g	·	—	0,03263 g	—

Die Stromstärke betrug 2 Amp. Sehr lebhafte Gasentwicklung.

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 26{,}8\,\%$, für $NH_3 = 10{,}26\,\%$, also Verlust = 62,94 %.

Versuch XVII.

	$NH_2 \cdot OH$	NH_3			Versuchs-bedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 16–18⁰ Zeitdauer 1³⁰ St. = A.-St. 3 Bad-spannung 9–7,5 Volt
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 8,52 ccm	20 ccm	20 ccm	—	
H_2SO_4	—	3,7 „	3,9 „	3,8 ccm	
100 ccm Kfl. enthalten	0,2628 g	—	—	0,03263 g	—

Stromstärke J = 2 Amp. Sehr lebhafte Gasentwicklung.

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 28{,}4\,\%$, für $NH_3 = 10{,}26\,\%$, also Verlust = 61,34 %.

Zur Bestimmung des Hydroxylamins wurde in dieser Versuchsreihe eine Fehlingsche Lösung vom Gehalte 8,5480 g Cu i. L., bezw. die zehnfache Verdünnung derselben, zur Bestimmung des Ammoniaks eine Schwefelsäure vom Gehalte 4,95 g i. L. angewendet.

Uebersichtstabelle II.

Versuch	J =	A.-St.	D_{100}	Stromausbeute		
				NH_2OH	NH_3	Versuch
I[1]	2 Amp.	2,97	2 Amp.	54,56 %	33,02 %	12,42 %
II[1]	„	3,00	„	54,00 „	31,9 „	14,1 „
XIV	„	3,14	5 Amp.	30,1 „	13,4 „	56,5 „
XV	„	3,04	„	36,1 „	14,1 „	49,8 „
XVI	„	3,00	10 Amp.	26,8 „	10,26 „	62,94 „
XVII	„	3,00	„	28,4 „	10,26 „	61,34 „

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammenstellung für die mittleren Stromausbeuten bei den verschiedenen Stromdichten.

D_{100}	Stromausbeute		
	NH_2OH	NH_3	Verlust
2 Amp.	54,28 %	32,46 %	13,26 %
5 „	33,1 „	13,75 „	53,15 „
10 „	27,6 „	10,26 „	62,14 „

Vergl. graphische Darstellung (Fig. 297).

1) Reihe I.

Aus dieser Figur geht hervor, dass die günstigsten Stromausbeuten für Hydroxylamin und Ammoniak bei 2 Amp. Stromdichte liegen, wo das Maximum in der Bildung dieser Produkte erreicht wird. Mit steigender Stromdichte, d. h. bei kleinerer Kathodenfläche, steigt sehr der Stromverlust, da der an der Kathode sich abscheidende Wasserstoff bei der kleinen Fläche derselben nicht genug KNO_2-Moleküle zu seiner Reduktion vorfindet und als solcher entweicht. Dabei werden natürlich die Ausbeuten an Hydroxylamin und Ammoniak stark herabgedrückt, das Verhältnis der Mengen dieser Produkte gestaltet sich zu Ungunsten des Ammoniaks. Während bei einer Stromdichte von 2 Amp.

Mittlere Stromausbeute.

Reihe II.

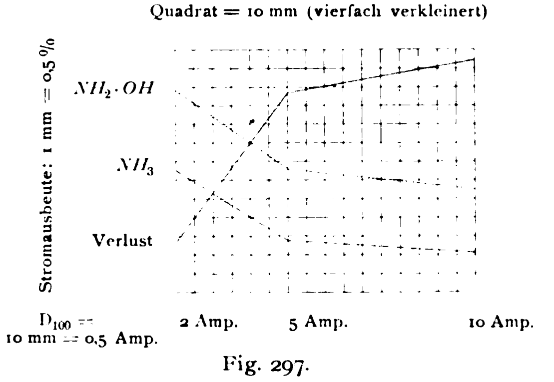


Fig. 297.

zwischen der Hydroxylamin- und Ammoniakausbeute ein Verhältnis ungefähr wie 5 : 3 besteht, ist bei einer Stromdichte von 5 und 10 Amp. ihr ungefähres Verhältnis wie 5 : 2.

Die Angabe von Ihle[1]) bei der Elektrolyse der Salpetersäure, dass mit Erhöhung der Stromdichte die Ammoniakbildung vermehrt wird, scheint sich hier nicht zu bewähren, wobei aber bemerkt werden muss, dass Ihle mit Platinelektroden gearbeitet hat.

Reihe III.

Einfluss der Temperatur.

In diese Reihe gehören die Versuche bei verschiedener Temperatur, und zwar von 0⁰ bis 80⁰.

Bis auf einen Versuch, der mit einer zehnprozentigen Lösung ausgeführt worden ist, wurde auch in dieser Versuchsreihe eine fünfprozentige Nitritlösung, und für jede Elektrolyse 100 ccm

1) a. a. O.



der Lösung angewandt. Auch diente hier als Anodenflüssigkeit ausschliesslich eine konzentrierte Kaliumkarbonatlösung. Die Stromstärke mit Stromdichte betrugen bei allen Versuchen 2 Amp. In den Versuchen bei niederer Temperatur wurde das Elektrolysiergefäss mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt, in denen bei hoher Temperatur wurde es in eine auf die entsprechende Temperatur erwärmte Wanne gestellt.

Da bei höherer Temperatur das Ammoniak in zu grossen Mengen entweicht, um eine quantitative Bestimmung der gebildeten Menge möglich zu machen, wurde in den Versuchen bei hoher Temperatur nur das Hydroxylamin bestimmt.

Bezeichnungen wie in Reihe I.

a) Niedrige Temperatur.

Versuch XVIII.

0^0 bis 2^0.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 0^0–2^0
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 4,15 ccm	10 ccm	25 ccm	—	Cu = 3,5265 g = A.-St. 2,99
Verbraucht H_2SO_4	—	6,2 „	15,7 „	6,3 ccm	Badspannung: 6 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,54843 g	—	—	0,09968 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 59{,}45\,\%$, für $NH_3 = 31{,}5\,\%$, also Verlust = 9,05 %.

Versuch XIX.

0^0 bis 1^0.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	20 ccm	—	—	—	Tk = 0^0–1^0
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 8,15 ccm	10 ccm	5 ccm	—	Cu = 3,5715 g = A.-St. 3,02
Verbraucht H_2SO_4	-	6,9 „	3,45 „	6,9 ccm	Badspannung: 5,3–4,5 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,55853 g	—	--	0,1185 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 59{,}94\,\%$, für $NH_3 = 34{,}9\,\%$, also Verlust = 5,16 %.

Es ergiebt sich ein mittlerer Wert für die Stromausbeuten an Hydroxylamin und Ammoniak bei 0^0 für Hydroxylamin 59,7 %, für Ammoniak 33,2 %.

Bei der Elektrolyse einer fünfprozentigen Lösung mit derselben Stromdichte bei denselben Temperaturen, 14^0 bis 17^0, war der mittlere Wert der Stromausbeuten folgender: für Hydroxylamin 54,28 %, für Ammoniak 32,46 %.

Daraus geht hervor, dass bei niedriger Temperatur die Ausbeute an Hydroxylamin grösser ist, was auch mit der Angabe von Divers[1]) bei der Reduktion mit Natriumamalgam übereinstimmt. Die Ausbeute an Ammoniak aber bleibt fast unverändert.

Es wurde ein Versuch noch mit zehnprozentiger Lösung mit derselben Stromdichte D_{100} = 2 Amp. bei 0^0 gemacht.

Versuch XX.

	NH_2OH	NH_3			Versuchsbedingungen
		1	2	Mittel:	
Fehlingsche Lösung	10 ccm	—	—	—	Tk = 0^0
Kathodenflüssigkeit	Im Mittel: 8,7 ccm	20 ccm	20 ccm	—	Cu = 3,4640 g = A.-St 2,93
Verbraucht H_2SO_4	—	13,7 „	13,8 „	13,75 ccm	Badspannung 10,3–9,3 Volt
100 ccm Kfl. enthalten	0,2616 g	—	—	0,11807 g	—

Stromausbeute für $NH_2 \cdot OH = 28{,}9\,\%$, für $NH_3 = 38{,}0\,\%$, also Verlust = 33,1 %.

Der mittlere Wert der Stromausbeute in einer zehnprozentigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ergab sich nach den früheren Versuchen (Reihe I) für Hydroxylamin = 21 %, für Ammoniak = 54,2 %.

Demnach tritt auch in einer zehnprozentigen Lösung dieselbe Erscheinung ein, dass das Hydroxylamin bei niedriger Temperatur in seiner Ausbeute steigt. Dagegen nahm hier die Ammoniakbildung um 16,2 % ab.

b) Höhere Temperatur.

Versuch XXI.

Tk = 45 bis 50^0, Cu = 3,6295 g = 3,07 A.-St., Badspannung 4,8 bis 4,5 Volt.

Auf 10 ccm Fehlingscher Lösung wurden im Mittel verbraucht 14,3 ccm der Kathodenflüssigkeit, entsprechend 0,02276 g $\cdot NH_2 \cdot OH$ = 0,15916 g NH_2OH in 100 ccm Kfl.

Daraus ergiebt sich die Stromausbeute für Hydroxylamin = 16,8 %.

Versuch XXII.

Tk = 48 bis 50^0, Cu = 3,6220 g = 3,07 A.-St., Badspannung 4,5 Volt.

Auf 10 ccm Fehlingscher Lösung wurden verbraucht im Mittel 13 ccm der Kathodenflüssigkeit, entsprechend 0,02276 g NH_2OH = 0,1774 g NH_2OH in 100 ccm Kfl. Stromausbeute für Hydroxylamin = 18,4 %.

1) Siehe a. a. O.



Versuch XXIII.

Tk = 75 bis 80°, Cu = 3,6860 g = 3,12 A.-St., Badspannung 4,7 bis 4,4 Volt.

Auf 10 ccm Fehlingsche Lösung verbraucht im Mittel Kathodenflüssigkeit — 24,5 ccm, entsprechend 0,02276 g NH_2OH = 0,0929 g $NH_2 \cdot OH$ in 100 ccm Kathodenflüssigkeit.

Stromausbeute für Hydroxylamin = 9,65 %.

Versuch XXIV.

Tk = 75 bis 82°, Cu = 3,7400 g = 3,17 A.-St., Badspannung 4,6 bis 4,25 Volt.

Auf 20 ccm fünffach verdünnter Fehlingscher Lösung wurde im Mittel verbraucht Kathodenflüssigkeit — 12,2 ccm, entsprechend 0,00910 g $NH_2 \cdot OH$ = 0,0746 g in 100 ccm Kfl.

Stromausbeute an Hydroxylamin = 7,63 %.

Zur Bestimmung des Hydroxylamins wurde in dieser Versuchsreihe eine Fehlingsche Lösung vom Gehalte 8,6896 g Cu i. L., bezw. ihre fünffache Verdünnung, zur Bestimmung des Ammoniaks eine Schwefelsäure vom Gehalte 4,95 g H_2SO_4 i. L. angewandt.

Uebersichtstabelle III.

Versuch	$J = D_{100}$	A.-St.	Konzentration	Tk	Stromausbeute	
					NH_2OH	NH_3
XVIII	2 Amp.	2,09	5 %	0° — 2°	59,45 %	31 %
XIX	„	3,02	„	0° — 1°	59,94 „	34,9 „
XX	„	2,93	10 %	0°	28,9 „	38 „
XXI	„	3,07	5 %	45°—50°	16,8 „	—
XXII	„	3,07	„	48°—50°	18,4 „	—
XXIII	„	3,12	„	75°—90°	9,65 „	—
XXIV	„	3,17	„	75°—82°	7,63 „	—

Es ergiebt sich hieraus der mittlere Wert für die Stromausbeuten an Hydroxylamin durch Elektrolyse einer fünfprozentigen Lösung bei den verschiedenen Temperaturen bei 0° 59,7 %, bei 14° bis 17° 54,28 %, bei 45° bis 50° 17,6 %, bei 75° bis 80° 8,64 %.

Vergl. graphische Darstellung (Fig. 298).

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass eine tiefliegende Temperatur die Hydroxylamin-Ausbeute begünstigt, letztere dagegen bei Erhöhung der Temperatur rapid sinkt.

Fassen wir die Resultate sämtlicher Versuche zusammen, so gelangen wir zu dem Ergebnis, dass Konzentration, Stromdichte und Temperatur Faktoren von entscheidendem Einfluss bei der elektrolytischen Reduktion des Kaliumnitrits sind. Wir finden, dass, wenn mit einer Zinkkathode gearbeitet wird, die beste Ausbeute für Hydroxylamin bei einer fünfprozentigen Lösung, 2 Amp. Stromdichte und 0° liegt, das Maximum der Ammoniakbildung ist bei einer Konzentration von 15 bis 25 % und derselben Stromdichte erreicht.

Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$, entsteht bei einer Zinkkathode unter den verschiedensten

Mittlere Stromausbeute.

Reihe III.

Quadrat = 10 mm (vierfach verkleinert)

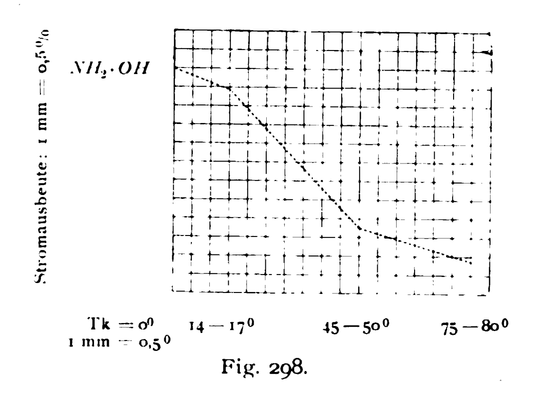


Fig. 298.

Versuchsbedingungen nicht. Es scheint, dass der elektrolytische Wasserstoff das Nitrit gleich zu Hydroxylamin und Ammoniak reduziert.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule Charlottenburg in der Zeit von Weihnachten 1898 bis Ende des Sommersemesters 1900 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. v. Knorre, der die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mir bei ihrer Ausführung seine freundlichste und wertvolle Unterstützung angedeihen liess, meinen tiefinnigsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich Herrn Assistenten Dr. Franz Peters für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Ebenso gilt mein Dank Herrn Assistenten Dr. K. Arndt.

(Eingegangen: 27. Juli.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Fortschritte in der Elektrochemie lautet ein Artikel in The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 2—4 und 41—44 (1901), der eine nicht vollständige Uebersicht über die elektrochemische Gewinnung einiger technisch wichtiger Substanzen, Metalle u. s. w. giebt. H. D.

Einige der weniger bekannten Carbide, Boride und Silicide. R. S. Hutton. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 4—6 (1901). Ein Artikel, der wahrscheinlich zur Einführung der Leser der genannten Zeitschrift in dieses Gebiet dienen soll, an Vollständigkeit aber fehlen lässt und Neues nicht bietet. H. D.

Wasserelektrolyse. A. Morris. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 139—140 (1901). Ein Referat. H. D.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuer experimenteller Daten. L. Kahlenberg. Journ. of physic. Chemistry **5**, 339—392 (1901). Bekanntlich haben sich bei dem Studium der Molekulargewichte und Leitfähigkeiten von Substanzen in nicht wässerigen Lösungen eine grosse Reihe Thatsachen gefunden, die mit der elektrolytischen Dissociationstheorie in striktestem Widerspruche zu stehen scheinen, insofern die Leitfähigkeit solcher Lösungen oft nicht von anomalen Gefrierpunktserniedrigungen, d. h. geringeren Molekulargewichten der gelösten Substanzen begleitet ist; die genaue Erforschung dieser „Ausnahmen" beansprucht ein ganz besonderes Interesse, da sie, wenn auch schwierig, so doch besonders lohnend ist, weil das Studium der Ausnahmen fast immer zu den schönsten und oft folgenreichsten Entdeckungen geführt hat. Man wird im allgemeinen gut thun, die Forschungsergebnisse zu Grunde zu legen, die bei den am eingehendsten studierten Systemen, in diesem Falle den wässerigen Lösungen, gewonnen sind, und nach den Gründen zu suchen, warum andere Systeme, gewisse nicht wässerige Lösungen, nicht den dort gefundenen Gesetzen gehorchen. Verf. beschreitet den umgekehrten Weg. Er bezweifelt wegen der Abweichung der nicht wässerigen Lösungen von den Forderungen der Dissociationstheorie auch die Gültigkeit derselben für wässerige Lösungen, und verfolgt das Verhalten der wässerigen Lösungen noch einmal genau.

Da Verf. es nicht für richtig hält, die bei Zimmertemperatur gemachten Leitfähigkeitsmessungen mit den bei 0°, resp. 100°, gemachten Gefrierpunktserniedrigungs-, resp. Siedepunktserhöhungs-Messungen zu vergleichen, bestimmte er nach der Kohlrauschschen Methode bei 0° und 95° die Leitfähigkeiten von $CuSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CdSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $AgNO_3$, KNO_3, $KClO_3$, $BaCl_2$, KJ, $NaCl$ und KCl, ferner bei 0° K_2SO_4, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $NaNO_3$, und bei 95° $HgCl_2$, $MgCl_2$, KBr, und zwar in dem Konzentrationsgebiete von $v \left(= \frac{\text{Liter}}{\text{Mol}}\right)$ 1/4 bis 2048 bei 95° und 1/4 bis 8192 bei 0°. Ferner wurden die Molekulargewichte von $NaCl$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ durch Gefrierpunktsmessungen, sowie von $NaCl$, KCl, KBr, KJ, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, $KClO_3$, KNO_3, $AgNO_3$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$ durch Siedepunktsmessungen bestimmt, alles in wässeriger Lösung. Die Leitfähigkeiten sind:

Elektrische Leitfähigkeit bei 0°.

v	$NaCl$	KCl	KJ	$BaCl_3$	$KClO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	$AgNO_3$	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	K_2SO_4	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$MnSO_4$	$CdSO_4$	$NiSO_4$	$CoSO_4$	$FeSO_4$	$CuSO_4$
1/4	31,0	—	—	—	—	24,5	—	27,2	—	—	—	7,0	7,1	—	6,7	—	—	—	—
1/2	41,8	63,9	69,3	38,7	—	34,7	—	35,3	—	23,5	—	13,0	12,6	12,1	11,4	13,1	—	12,1	12,3
1	47,4	65,6	69,5	44,0	—	46,5	52,1	44,5	—	32,1	—	17,6	16,3	15,8	15,0	17,8	15,5	16,3	15,9
2	50,8	67,3	69,7	47,0	—	48,0	56,5	48,3	—	38,4	48,4	21,2	21,7	19,2	18,3	21,6	18,7	19,6	19,0
4	53,3	69,0	69,9	50,6	55,4	49,0	60,6	53,3	41,9	43,2	52,6	25,2	24,7	23,4	21,3	25,3	22,0	23,0	22,4
8	55,7	70,6	71,5	53,8	60,2	52,8	63,8	57,8	45,6	47,8	56,7	29,5	28,3	26,1	25,0	28,9	25,7	28,1	26,2
16	57,9	73,0	73,5	57,0	63,2	55,7	66,6	60,1	50,4	51,3	61,8	33,7	32,2	31,2	29,5	33,9	30,2	31,4	31,0
32	59,5	75,0	76,5	60,0	65,6	57,6	70,2	63,7	55,2	55,5	65,2	38,7	37,0	35,8	34,3	39,0	34,7	36,3	35,9
64	60,9	76,6	77,7	63,5	67,7	59,7	72,7	66,6	59,3	58,4	68,8	43,3	41,9	41,0	40,3	44,8	40,0	41,7	41,2
128	62,3	77,7	78,9	65,9	69,0	61,1	73,9	67,8	62,6	61,0	71,5	47,9	47,5	46,3	45,6	50,8	45,6	47,2	46,8
256	64,2	78,9	79,4	71,0	70,3	62,3	75,5	68,8	64,9	63,1	74,8	52,7	52,9	51,4	50,5	56,0	50,6	52,1	51,9
512	65,3	79,6	79,8	72,3	71,5	63,5	75,9	69,7	66,7	64,5	75,6	56,6	56,8	56,3	56,2	59,6	55,2	56,0	56,3
1024	67,7	80,5	80,7	—	72,1	64,3	76,8	70,2	67,9	66,1	76,9	60,5	61,0	59,4	59,4	63,0	58,4	59,5	60,7
2048	67,8	80,9	—	—	72,5	65,2	77,7	70,7	68,0	67,9	78,0	63,6	64,4	62,8	62,4	64,6	61,7	62,0	63,2
4096	67,7	—	—	—	—	—	78,4	70,5	—	68,0	79,0	66,2	65,4	65,6	63,4	65,9	64,3	63,4	66,4
8192	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67,8	65,9	65,5	—	—	64,7	64,9	67,3

Elektrische Leitfähigkeit bei 95⁰.

v	$NaCl$	KCl	KBr	KJ	$MgCl_2$	$BaCl_2$	$HgCl_2$	$KClO_3$	KNO_3	$AgNO_3$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$MnSO_4$	$CdSO_4$	$NiSO_4$	$CoSO_4$	$FeSO_4$	$CuSO_4$
1/4	115,9	169,1	121,9	114,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1/2	156,1	213,2	222,8	216,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	206,7	261,0	245,4	252,8	158,7	146,3	—	185,9	198,1	180,5	75,6	64,2	58,2	52,5	70,8	64,8	60,6	58,8
2	215,5	271,9	265,3	261,7	183,4	171,1	1,93	208,3	216,6	205,0	91,1	76,7	70,0	63,6	84,5	74,7	74,3	67,9
4	236,3	284,8	286,0	274,3	197,5	193,9	2,12	235,6	251,3	228,7	103,7	87,8	84,7	74,6	98,7	87,8	89,2	76,8
8	267,5	289,5	296,4	296,3	222,6	218,5	3,98	248,7	269,4	244,4	121,0	104,0	100,4	88,6	114,2	107,8	103,5	92,2
16	271,5	313,2	317,7	305,4	235,1	240,4	5,24	266,2	288,2	252,4	142,7	123,2	119,6	109,7	133,4	123,9	125,5	108,7
32	277,2	234,4	325,8	315,1	257,7	276,1	8,78	284,1	304,6	286,6	169,7	149,4	141,4	131,2	157,7	144,7	144,2	133,8
64	288,9	360,3	338,1	331,6	272,1	297,1	14,40	300,0	320,4	293,7	194,7	172,0	171,2	152,2	183,2	178,0	173,0	150,5
128	302,6	363,9	340,4	341,4	278,6	308,1	18,60	310,3	323,1	303,0	227,4	202,9	197,3	185,6	213,0	209,6	211,5	180,8
256	310,0	373,5	343,9	348,2	285,2	326,0	28,77	320,8	330,1	309,0	259,6	232,1	236,1	225,1	253,4	241,0	250,3	218,9
512	318,8	401,8	351,5	357,5	290,9	338,9	45,90	327,7	338,7	319,3	295,4	257,4	275,4	261,7	298,6	282,7	275,9	246,8
1024	328,4	419,8	360,5	368,2	319,3	352,8	77,07	333,6	349,9	322,3	335,4	268,4	309,8	300,2	316,8	321,2	319,9	275,9
2048	339,1	433,3	375,0	389,8	317,1	363,1	106,20	337,9	349,6	343,4	387,6	277,6	338,6	357,0	359,6	383,4	413,1	298,3

In weiteren Tabellen giebt Verf. die Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Prozentgehalt der Lösung wieder, so dass sich seine Tabellen ohne Umrechnung nicht in eine zusammenziehen lassen, ein direkter Vergleich also unmöglich ist. Das Resultat ist, dass bei fast allen Salzen die Uebereinstimmung der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen bei 0⁰, sowie der Siedepunkts- und Leitfähigkeitsmessungen bei 100⁰ nur bei einer Konzentration eintritt, während bei anderen Konzentrationen mehr oder weniger Abweichungen vorhanden sind, und zwar giebt es nach seinen Tabellen Salze, die trotz ihrer Leitfähigkeit normale Gefrierpunktserniedrigungen haben, oder solche, deren Molekulargewicht mit der Verdünnung zunimmt, während die molekulare Leitfähigkeit wächst u. s. w. Man müsste das ganze Zahlenmaterial des Verf. umrechnen, um sich ein Bild von den Abweichungen zu machen, und ferner mit den Zahlen anderer Autoren vergleichen, um die Genauigkeit der Messungen des Verf. beurteilen zu können. Letzteres scheint bei den Gefrierpunkts- und Siedepunktsmessungen am nötigsten zu sein. Für Zucker fand Verf. z. B. statt 342 in Lösungen von

Gramm $C_{12}H_{22}O_{11}$ in 100 H_2O	20,75	29,51	36,15	103,4	207,1	289,1
Die Molekulargewichte	360	366	342	261	225	212

An seine Zahlen schliesst nun Verf. eine längere „Diskussion", in der er an der Dissociationstheorie kein heiles Haar lässt. Es wird so ziemlich alles zusammengetragen, was sich nicht ohne weiteres mit Hilfe der Dissociationstheorie erklären lässt, darunter vieles, was mit ihr in direktem Widerspruch steht. Verf. fällt in denselben Fehler, den er an Anhängern der Dissociationstheorie (z. B. Arrhenius, Jones) rügt, dass sie bei der Verwertung des vorliegenden Zahlenmaterials für die Bekräftigung der Dissociationstheorie nicht ganz objektiv vorgegangen seien, sondern das günstige Zahlenmaterial herausgesucht und auf das ungünstige nicht genügend Gewicht gelegt hätten. Er trägt fast nur gegen die Dissociationstheorie sprechendes Material zusammen, worunter sich manches findet, das durch neuere Untersuchungen aufgeklärt ist. Dem Referenten scheint, dass Verf. bei der Aufstellung des Gesamtresultates, d. i. die Nichtigkeitserklärung der Dissociationstheorie, seinen eigenen Untersuchungen, z. B. über die Giftwirkung der Stoffe in Beziehung zu ihrer Dissociation, oder über die Wirkung auf den Geschmack, und neben anderen auch vorliegender Untersuchung ein etwas zu grosses Gewicht beigelegt hat. H. D.

APPARATE FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE TECHNIK.

Elektrolytische Wasserstoff-Sauerstoff-Gewinnung. Die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vorm. Schuckert & Co. stellt die folgenden Angaben über ihre Apparate zur elektrolytischen Wasser-Zersetzung zur Verfügung.

Unsere Apparate zur Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrolytische Zersetzung von Wasser bestehen aus gusseisernen Wannen, in welche eine entsprechende Anzahl Glocken eingebaut ist, die zum Auffangen der an den Elektroden sich entwickelnden Gase dienen; bei diesen Apparaten kommt, abgesehen von den kupfernen Stromzuleitungen und den Isolierungen, nur Eisen als Konstruktionsmaterial zur Verwendung.

Als Elektrolyt wird eine Lösung von 15⁰/₀ Aetznatron ($NaOH$) in Wasser verwendet. Das sich während des Betriebes zersetzende Wasser muss von Zeit zu Zeit, ähnlich wie bei einer Akkumulatorenbatterie, durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt werden, damit die

Lösung in der ursprünglichen Konzentration erhalten bleibt. Ein Ersatz des Aetznatron ist für gewöhnlich nicht erforderlich.

Von diesen Apparaten, welche zu mehreren hintereinander geschaltet werden können, benötigt jeder zum Betriebe eine Spannung von 2,8 bis 3 Volt. Die Elektrolyseure arbeiten am rationellsten, d. h. mit der geringsten Spannung (ca. 2,8 Volt), wenn der Elektrolyt auf einer Temperatur von ca. 70° C. gehalten wird, was ohne weiteres die von dem durchgehenden elektrischen Strome erzeugte Wärme bewirkt, wenn die Elektrolyseure möglichst vor einer Wärmeabgabe nach aussen geschützt werden. Zu diesem Zwecke umgiebt man die Apparate mit einer Wärmeschutzmasse, am einfachsten, indem man sie in Holzkästen, die mit Sand gefüllt sind, einbettet, und zwar so, dass die eisernen Wannen ringsum von einer ca. 5 cm dicken Sandschicht umgeben sind.

Bei Beginn des Betriebes wird der Kraftbedarf der Elektrolyseure die normale Grenze etwas überschreiten, da eine gewisse Energie zum „Anheizen" der Apparate erforderlich ist, d. h. zur Erreichung der oben angegebenen, für den Betrieb günstigsten Badtemperatur von 70° C. — Wo die Möglichkeit besteht, die Bäder bei Betriebsbeginn vielleicht mittels Dampf auf die normale Elektrolyt-Temperatur zu bringen, fällt der Mehrverbrauch an elektrischer Energie weg.

Die sich entwickelnden Gase entweichen getrennt voneinander aus den Elektrolyseuren durch vorgesehene eiserne Rohrstutzen, werden von da ab mittels Gummischläuchen, welche zur Isolierung der Elektrolyseure von den Rohrleitungen eingeschaltet werden, in die für Wasserstoff und Sauerstoff getrennt zu haltenden Rohrleitungen geführt und alsdann durch Kondenstöpfe und Waschapparate, nach gehöriger Reinigung von etwas mitgerissenen Laugeteilchen, in den Gasometer abgeführt.

Die Gase dürfen den Elektrolyseuren mit einem Ueberdruck von maximal 60 mm Wassersäule entnommen werden, da sonst eine Mischung der Gase in den Apparaten eintreten kann. Bei Beachtung dieser Vorschrift ist das Arbeiten mit unseren Apparaten, wie sich aus langjährigen Versuchen und praktischem Betriebe ergeben hat, vollkommen gefahrlos, und werden die Gase mit 60 mm Wassersäule mit einer Reinheit von 97 bis 98% gewonnen.

Die Entwicklung der Gase vollzieht sich vollständig kontinuierlich.

Die Gase sind beim Verlassen der Apparate gänzlich explosionssicher und werden auch im weiteren Verlauf ihrer Aufbereitung keinen Anlass zu Explosionserscheinungen geben, sofern die Rohrleitungen, Wasch- und Reinigungsapparate, sowie eventuell Kompressoren, in genügend fachmännischer Weise installiert sind.

Die Elektrolyseure werden in normaler Ausführung für eine Betriebsstromstärke von 600 Amp. gebaut, mit Wannen von 660 mm Länge, 450 mm Breite und 380 mm Höhe in den Aussendimensionen, berechnet für eine Füllung mit etwa 50 Liter Lauge. Das Gewicht eines solchen Apparates beträgt etwa 220 kg.

Jeder Apparat erzeugt pro Stunde etwa 220 Liter Wasserstoff und 110 Liter Sauerstoff, gemessen über Wasser bei einer Temperatur von 15° C. und einem Luftdruck von 760 mm Quecksilbersäule.

Anlagekosten.

40 Elektrolyseure für 600 Amp. à 250 Mk.	10000 Mk.
Füllung der Bäder mit Elektrolyt, Einbau und Unterbau der Elektrolyseure, Rohrleitungen, Ventilations- und Beleuchtungsanlage, Montage . . .	4000 „
Gebäudeanlage, 70 qm überbaute Fläche	4000 „
	18000 Mk.

Betriebskosten. Die täglichen Betriebskosten für die Gewinnung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff, gemessen an den Bädern, über Wasser, bei einer Temperatur von 15° C. und einem Luftdruck von 760 mm Quecksilbersäule, betragen unter Voraussetzung der Betriebskraft in Form einer Wasserkraftanlage, welche das Kilowatt zu 150 Mk. pro Jahr abgeben kann:

66 Kilowatt im Bäderraum .	ca. 33,00 Mk.
Erneuerung an Elektroden und Elektrolyt	„ 3,60 „
Reparatur und Instandhaltung sämtlicher Einrichtungen im Bäderraume	„ 3,40 „
Für Gebäude-Reparaturen .	„ 0,70 „
Arbeitslöhne für zwei Arbeiter	„ 8,50 „
Sonstige allgemeine Ausgaben	„ 3,00 „
Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals mit 15% (18000 Mk.)	„ 9,00 „

mithin für 300 cbm Gas zusammen 61,20 Mk., oder für 1 cbm Wasserstoff oder Sauerstoff je 20,4 Pfennige.

Die Kosten des Komprimierens der Gase belaufen sich auf 20 bis 25 Pfennige pro Kubikmeter.

Bei Erzeugung der elektrischen Energie durch teuere Dampfkraft an Stelle der Wasserkraft stellt sich das Kilowatt pro Jahr auf etwa 400 Mk.;



es würden sich dementsprechend die Kosten der elektrischen Energie für die Bäder von 33 Mk. (siehe oben) auf 88 Mk., und damit der Gestehungspreis pro Kubikmeter Gas auf 39 Pfennige erhöhen.

Die Aufstellung der Bäder ähnelt derjenigen einer Akkumulatorenbatterie.

ANALYSE.

Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen, unter Zugrundelegung der von Landolt, Ostwald und Seubert für die Praxis empfohlenen Atomgewichtszahlen, berechnete Dr. A. Sartori-Breslau (in Fresenius' Zeitschr. analyt. Chem. **40,** Heft 4, S. 202 bis 376 und A — E 1901). Das umfangreiche Zahlenmaterial dient dazu, alle für den Analytiker in Betracht kommenden Rechenoperationen auf eine kurze und bequeme Additionsthätigkeit zu beschränken. Für jede Bestimmungsform eines Elements sind die ein- bis neunfachen „Faktoren" tabelliert, d. h. diejenigen Gewichtsmengen der gesuchten Substanz (Element oder Verbindung), welche der ein- bis neunfachen Gewichtseinheit entsprechen. Der Hauptwert der Arbeit scheint darauf gelegt zu sein, alle nur irgend praktisch wichtigen Kombinationen von Bestimmungsform und gesuchter Verbindung aufzunehmen, so dass man in der That ein bequemes Rechenhilfsmittel damit hat, dessen Benutzung ohne Logarithmen alle analytischen Rechenaufgaben bequem erledigen lässt und, was als erfreulich hervorzuheben, die internationalen Atomgewichte als Basis benutzt. Die Wiedergabe einer Zeile wird die Einrichtung der Tabellen veranschaulichen:

Element	gefunden	gesucht	Faktor 1	2	3	4	5	6...9..
Aluminium $Al = 27.1$	Aluminiumoxyd $Al_2O_3 = 102,2$	Aluminium $Al_2 = 54,2.$	0,530333	1,060666	1,590099	2,121332	2,651665	....

woraus sich z. B. die in 1,342 g Al_2O_3 enthaltene Menge Al durch folgende Addition berechnet:

$$\begin{array}{lcl} \text{Faktor } 1 & = & 0,530333 \\ {}^1/_{10} \quad " \quad 3 & = & 0,159100 \\ {}^1/_{100} \quad " \quad 4 & = & 0,021213 \\ {}^1/_{1000} \quad " \quad 2 & = & 0,001061 \\ \hline 1,342 \text{ g } Al_2O_3 & = & 0,711707 \text{ g } Al. \end{array}$$

Die Angabe von sechs Stellen ist eine mehr als nötige Genauigkeit, die aber natürlich nichts schadet. Für logarithmische Berechnung ist auch stets der Logarithmus des Faktors mit aufgenommen. Eine kleinere Tabelle enthält als Einleitung alle häufigeren Verbindungen mit Formel, Molekulargewichten und ihren Logarithmen. Im Vergleich zu der bekannten logarithmischen Rechentafel von Küster ist das vorliegende Zahlenmaterial vollständiger, als es für den wissenschaftlichen Laboratoriumsgebrauch nötig und bequem ist, dagegen macht es den Gebrauch von Logarithmen entbehrlich, was für die Praktiker vielleicht von Interesse ist. R. A.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, D. R.-P. Nr. 121899 (1899), **Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen.** Die Arbeitsweise kennzeichnet sich dadurch, dass der zu reduzierende Nitrokörper in der alkalischen Kathodenflüssigkeit nicht gelöst, sondern durch ein kräftiges Rührwerk suspendiert gehalten wird, und dass in der Kathodenlauge Metalloxyde von *Zn*, *Sn*, *Pb* und dergl. aufgelöst werden.

Beispiel: Als Kathodenlauge verwendet man 20 ccm einer Bleinitratlösung (1 : 2), versetzt mit so viel Aetznatron, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, füllt das Ganze mit Wasser auf 200 ccm auf und giebt 50 ccm Nitrobenzol zu. Das Ganze befindet sich in einer Thonzelle. Die Kathode bildet ein Blei- oder Nickelrohr mit einer wirksamen Fläche von 75 qcm, auf welche man einen Strom von 9 Amp. einwirken lässt. Um eine Verflüchtigung des Nitrobenzols zu verhindern, ist der sonst verschlossene Kathodenraum mit einer Kühlvorrichtung versehen. Durch ein kräftiges Rührwerk wird die Kathodenlauge in Bewegung gehalten. Als Anodenlösung dient eine gesättigte Kochsalz-, Soda- oder Natriumsulfatlösung unter Anwendung von Platin-, Kohlen- oder Bleielektroden. Nach sechs bis sieben Stunden ist das Nitrobenzol in Azobenzol übergeführt. Nach Unterbrechung der Elektrolyse scheidet sich beim Abkühlen der Kathodenlauge das gesamte Azobenzol in fester Form ab und wird auf bekannte Weise gereinigt. Will man Hydrazobenzol darstellen, so lässt man den Strom entsprechend länger einwirken.

Zu dem eben besprochenen D. R.-P. Nr. 121899 bringt das Zusatzpatent D. R.-P. Nr. 121900 derselben Firma eine Abänderung, darin bestehend, dass man die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper in wässerig alkalischer Aufschlämmung, statt bei Gegenwart von alkalilöslichen Oxyden der Schwermetalle unter Anwendung solcher Metallkathoden vornimmt, deren Oxyde in Alkalien löslich sind. E.

PATENTNACHRICHTEN
für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 27. Juni 1901:

Erny, Halle a. S., Negative Polelektrode für galvanische Elemente aus Zink mit Zinkamalgamfüllung. E. 7505 vom 15. 1. 01. Kl. 21 b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Elektrolyt für Aluminiumkondensatoren oder Gleichrichter. S. 14483 vom 21. 1. 00. Kl. 21 g.

Am 1. Juli 1901:

Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Gewinnung von gereinigtem, geschmolzenem Cyanid. St. 6589 vom 18. 9. 00. Kl. 12k.

Bauer & Rumpler, Graz, Carbid-Zuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler. B. 27400 vom 27. 7. 00. Kl. 26b.

Desq, Argenteuil & Francoual, Paris, Verfahren zur Herstellung eines Carbidpräparates. D. 10838 vom 18. 7. 00. Kl. 26b.

Mies, Heidelberg, Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, insbesondere Leichtmetallen auf nassem Wege. M. 18413 vom 16. 7. 00. Kl. 40a.

Thurston, Long Branch, Verfahren zum Plattieren eines Metalles mit einem anderen. T. 6201 vom 3. 1. 99. Kl. 49c.

Am 4. Juli 1901:

Dr. Nettl, Prag, Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Elektroden-Schutzvorrichtung. N. 5409 vom 3. 12. 00. Kl. 12h.

Jungbluth, Köln a. Rh., Säurebeständige, für Säuren undurchlässige und dielektrische (Isolier-) Masse. J. 5839 vom 15. 8. 00. Kl. 80b.

Am 8. Juli 1901:

Tribelhorn, Olten, Zweipolige Sammlerelektrode mit von einem Rahmen umschlossenem Masseblock. T. 7068 vom 22. 5. 00. Kl. 21 b.

Darmstädter, Darmstadt, Verfahren zur Herstellung festhaftender, glatter, galvanischer Niederschläge. D. 10011 vom 1. 8. 99. Kl. 48a.

Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. Noerdlinger, Flörsheim a. M., Verfahren zur Reinigung von Schwefelbaryumlösungen. C. 9782 vom 15. 4. 01. Kl. 22f.

Pohl, Weisswasser (O.-L.), Verfahren zur Erzeugung von fein zerteilten Metallen oder ähnlichen Stoffen, oder von chemischen Verbindungen derselben. P. 12352 vom 29. 7. 99. Kl. 49i.

Junius & Gouthiere, Paris, Verfahren zum Reinigen von Zuckersaft durch Eisenfluorür. J. 6075 vom 7. 12. 01. Kl. 89c.

Am 11. Juli 1901:

van Gestel, New York, Apparat zur elektrogalvanischen Behandlung von Geweben behufs Wasserdichtmachens. G. 14669 vom 17. 7. 00. Kl 8i.

Kurka, Frankfurt a. M., Wasserfilter; Zusatz zu Pat. 96047. K. 21119 vom 9. 4. 01. Kl. 12d.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Absorption von Schwefelsäureanhydrid. B. 28724 vom 26. 2. 01. Kl. 12i.

Haack, Brüssel, Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium unter gleicher Gewinnung von Salzsäure. H. 24816 vom 2. 11. 00. Kl. 12i.

Dr. Rabe, St. Petersburg, Verfahren zur Reinigung schweflige Säure enthaltender Gase für den Schwefelsäure-Kontaktprozess. R. 14395 vom 16. 6. 00. Kl. 12i.

Eyles, Rapelye & Applegate, Mount Vernon, Verfahren zur Herstellung von Bleicarbonat oder Bleisulfat. E. 5694 vom 20. 12. 97. Kl. 22f.

Möller, Hohenlimburg, Verfahren zum Glühen von Gegenständen aus oxydierbarem Metall unter Vermeidung von Oxydbildung. M. 19140 vom 19. 1. 01. Kl. 49f.

Ahlin, Billingsfors, Verfahren zur Verwendung ganz oder teilweise erschöpfter Bleichflüssigkeit zum Bleichen von Faserstoffen, insbesondere Cellulose. A. 8080 vom 21. 5. 01. Kl. 55c.

La Société Electro-Metallurgique Française, Froges, Elektrisches Schmelzverfahren. S. 13852 vom 3. 7. 00. Kl. 21 h.

Am 15. Juli 1901:

Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid. St. 6403 vom 30. 4. 00. Kl. 12k.

— Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid. St. 6766 vom 30. 4. 00. Kl. 12k.

Ges. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., m. b. H., Köln a. Rh., Verfahren zur Erzeugung von Glas durch elektrische Schmelzung. G. 14612 vom 28. 6. 00. Kl. 32a.

Am 18. Juli 1901:

Hanscom und Hough, Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler. H. 22943 vom 27. 2. 01. Kl. 21 a.

Dessauer, Elektrolytischer Stromunterbrecher. D. 11620 und 11621 vom 8. 6. 01. Kl. 21 g.

Am 22. Juli 1901:

Gysinge Aktiebolag, Stockholm, Elektrischer Ofen, bei welchem die Beschickung durch in demselben erregte Induktionsströme erhitzt, bezw. geschmolzen wird. G. 15239 vom 7. 9. 00. Kl. 21 h.

Merck, Darmstadt, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. M. 18937 vom 1. 12. 00. Kl. 40a.

Papsdorf, Leipzig-Neuschönefeld, Verfahren zur Herstellung sehr dichter, zäher und gleichmässiger Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege. P. 12230 vom 29. 1. 01. Kl. 48a.

Rueff, New York, Herstellung einer Isoliermasse aus basischem Magnesiumcarbonat. R. 13379 vom 1. 8. 99. Kl. 80b.

Am 25. Juli 1901:

Rousseau, Paris, Beweglicher und kippbarer Schmelzofen. R. 14379 vom 13. 6. 00. Kl. 31 a.

Am 29. Juli 1901:

Contades, Positive Polelektrode. C. 9040 vom 14. 5. 00. Kl. 21 b.

Reim, Odessa, Verfahren zur Herstellung von trockenem, in Wasser leicht löslichem Alkalisilikat aus Alkalisilikat-Lösungen. R. 14881 vom 27. 11. 00. Kl. 12i.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rössler, Frankfurt a. M., Verfahren zur Dar-



stellung von Alkalicyanamid. D. 11298 vom 12.2.01. Kl. 12k.

Merck, Darmstadt, Verfahren zur Herstellung von Morphinäthern. T. 7501 vom 18. 4. 01. Kl. 12p.

Patenterteilungen.

Erteilt am 8. Juli 1901:

Gottscho, Thermosäule. Nr. 123146 vom 22. 4. 99 ab. Kl. 21 b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Apparat zur Verhütung eines Niederschlages von Feuchtigkeit in Ozonapparaten. Nr. 123514 vom 28. 8. 00 ab. Kl. 12i.

The Clayton Aniline Co. Limited, Clayton-Manchester, Verfahren zur kontinuierlichen Konzentration von Schwefelsäure in gusseisernen Gefässen. Nr. 123609 vom 15. 2. 99 ab. Kl. 12i.

Dr. Nithack, Nordhausen, Verfahren zur elektrolytischen Hydrierung, Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen. Nr. 123554 vom 5. 11. 99 ab. Kl. 12o.

Hawkins & Lynn, Detroit, Verfahren zum Reinigen von Eisen und anderen Metallen. Nr. 123593 vom 13. 3. 00 ab. Kl. 18b.

Heilmann, Paris, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Nr. 123512 vom 5. 10. 00 ab. Kl. 21 b.

Adant, Lembecq, Belg., Carbid-Beschickungsvorrichtung für Acetylenentwickler. Nr. 123541 vom 13. 4. 00 ab. Kl. 26b.

Mies, Büdesheim, Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium; Zusatz zum Patent 113816. Nr. 123443 vom 21. 7. 99 ab. Kl. 48b.

Am 15. Juli 1901:

Rudolphs & Härden, Stockholm, Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme. Nr. 123692 vom 28. 2. 00 ab. Kl. 12i.

Grobet, Vallorbe, Schweiz, Elektrischer Ofen zum Erwärmen beliebiger Gegenstände auf vorbestimmte Temperatur. Nr. 123729 vom 29. 11. 00 ab. Kl. 49f.

Mutual Electric Trust, Ltd., Brighton, Quecksilbervoltameter. Nr. 123392 vom 27. 5. 00 ab, Nr. 123409 vom 27. 5. 00 ab, Nr. 123410 vom 19. 7. 00 ab.

Schröder, Berlin, Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. Nr. 123658 vom 6. 4. 00 ab. Kl. 48a.

Am 22. Juli 1901:

Barnard, Moline, V. St. A., Magnetischer Erzscheider. Nr. 123917 vom 11. 12. 00 ab. Kl. 1b.

Dr. Scheuer, Linden bei Hannover, Verfahren zur Darstellung schwefelsäurefreier Salzsäure. Nr. 123861 vom 5. 12. 00 ab. Kl. 12i.

Dr. Besemfelder, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Oxyden, insbesondere ätzenden Oxyden aus den betreffenden Haloïd- oder Sauerstoffsalzen. Nr. 123862 vom 18. 8. 00 ab. Kl. 12l.

Kelvin of Largs, Glasgow, Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nr. 123908 vom 6. 6. 99 ab. Kl. 12l.

Boese & Co., Berlin, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden-Platten. Nr. 123832 vom 23. 6. 00 ab. Kl. 49i.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Erteilt am 2. April 1901:

Zimmermann und Prenner, Apparat zur Darstellung von Calciumcarbid. Nr. 671008.

Fritsch, Erz-Konzentrationsapparat. Nr. 671276.

Michelsen, Erz-Konzentrationsapparat. Nr. 671348.

Pearce, Erzröstofen. Nr. 671071.

Seligsohn, Verarbeitung von Erzen. Nr. 671389.

Kleinschmidt und Phelps, Elektrischer Schweissapparat. Nr. 671084.

Am 9. April 1901:

Pfleger, Dialkalicyanamid. Nr. 671709.

Wielgolaski, Erzscheider. Nr. 671573.

Kendall, Behandlung von gold- und silberführenden Erzen. Nr. 671704.

Holland, Elektrolytischer Wasserreinigungs- und Filtrierapparat. Nr. 671946.

Am 16. April 1901:

Burfeind, Behandlung von Kupfer- oder Edelmetallamalgam. Nr. 671988.

Giraud, Elektrischer Kettenglieder-Schweissapparat. Nr. 672268.

Taylor, Erzkonzentrator. Nr. 672298.

Stevens, Elektrische Batterie. Nr. 672219.

Patten, Elektrischer Ofen. Nr. 672067.

Waite, Elektrode. Nr. 672047.

Jacobs, Kühlverfahren für Erze nach der Behandlung im Erzröstofen. Nr. 672373.

Lawrence, Erz-Oxydationsapparat. Nr. 672065.

Enoch, Silicofluoride. Nr. 672210.

Lawrence, Voltazelle. Nr. 672191.

Am 23. April 1901:

Marino, Akkumulator. Nr. 672563.

Ghiglieri & Shofield, Amalgamator. Nr. 672524.

Mayhew, Amalgamator. Nr. 672739 und 672740.

Schönmehl, Galvanische Batterie. Nr. 672715.

Schmidt, Schweissen von Aluminium und dessen Legierungen. Nr. 672744.

Cowper-Coles, Behandlung von zinkhaltigen Erzen. Nr. 672637.

Am 30. April 1901:

Martin, Silberplattierte Aluminiumplatten. Nr. 673126.

Hoopes, Reinigung von Aluminium. Nr. 673364.

Eyanson & Shinn, Batteriegefässboden Nr. 673249.

Pollak, Elektrolytischer Stromrichtungszähler und Kondensator. Nr. 672913.

Mc. Knight, Magnetischer Scheider. Nr. 673172.

Levé, Erz-Konzentrationsapparat. Nr. 673058.

Clark, Erz-Zerkleinerungsapparat. Nr. 673195.

O'Brien, Erzröstofen. Nr. 673174.

Reuterdahl, Akkumulator. Nr. 673222 und 673287.

Am 7. Mai 1901:

Edwards, Batterieklemme. Nr. 673710.

Chamberlain & Sutphen, Batteriegefäss. Nr. 673652.

Roberts, Elektrodenverbindung. Nr. 673453.

— Elektrolytischer Apparat. Nr. 673452.

Bell, Elektrolytische Chloralkali-Zersetzung Nr. 673754.

Walters, Amalgamiermaschine. Nr. 673806.

Martin, Herstellung von Bimetallplatten. Nr. 673525.

Willits, Erz-Konzentrationstisch. Nr. 673489.

Le Grand, Erzschüttler. Nr. 6736 7.

Duncan & Beach, Behandlung von Edelmetall führenden Erzen. Nr. 673425.

Cowles, Elektrolytische Natriumgewinnung. Nr. 673761.



Chamberlain & Sutphen, Akkumulator. Nr. 673678.
Brelout, Akkumulator. Nr. 673792.

Am 14. Mai 1901:

Moldenhauer, Alkalicyanide. Nr. 673962.
Ewan & Pfleger, Alkaliamide. Nr. 674295.
Lancaster, Amalgamations- und Konzentrationsapparat. Nr. 674299.
Tiquet, Batteriegefäss. Nr. 674106.
Orr, Konzentrationsschüttler. Nr. 674214.
Darling, Elektrische Batterie. Nr. 673900.
Robinson, Elektrischer Erhitzungsapparat. Nr. 674124.
Fell, Verfahren zur Herstellung von Bleioxyd. Nr. 674031.
Bullier, Verfahren zur Reduktion von Metallsulfiden Nr. 673974.
Klein, Erzseparator. Nr. 674169.
Arthur, Verfahren zur Reinigung von Silber. Nr. 674254.

Am 21. Mai 1901:

Acker, Verfahren zur Gewinnung von kaustischem Alkali und Chlor. Nr. 674691.
Byers, Amalgamator. Nr. 674624.
Best, Verfahren und Ofen zur Behandlung von Erzen. Nr. 674595.
Gülcher, Elektrodengiessform. Nr. 674407.
Broyles, Golderz-Waschmaschine. Nr. 674533.
Loose, Apparat zur Trennung von Metallen aus ihren Erzen. Nr. 674563.
Best, Behandlung von Erzen. Nr. 674594.
Seligsohn, Behandlung von Erzen. Nr. 674639.
Lavollay & Bourgoin, Elektrolytische Reinigung von Spiritus. Nr. 674780.
Gardiner, Akkumulator. Nr. 674501.
Cowper-Coles, Behandlung zinkhaltiger Erze. Nr. 674809.

NEUE BÜCHER.

Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. II. Band. Nach Riemanns Vorlesungen bearbeitet von H. Weber-Strassburg. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1901. XII und 527 Seiten. Mit Abbildungen. Preis geheftet 10 Mk., gebunden 11,60 Mk.

Dem in Heft 23 dieser Zeitschrift **7**, 363 angekündigten ersten Bande des wertvollen Werkes ist nunmehr der zweite gefolgt. Er enthält in fünf Büchern: Hilfsmittel aus der Theorie der linearen Differentialgleichungen; Wärmeleitung; Elastizitäts-Theorie; elektrische Schwingungen; Hydrodynamik. Wenn auch der Schwerpunkt der Behandlung des Stoffes auf mathematischer Seite liegt, über die der Berichterstatter sich kein Urteil anmaassen darf, so sei doch hervorgehoben, dass die abgehandelten Probleme gänzlich auf dem Boden des physikalisch Realen stehen und stets zu Resultaten führen, deren physikalische Bedeutung sorgfältig diskutiert wird. Zu wie wertvollen und praktischen Ergebnissen diese scheinbar abstrakten Rechnungen führen können, sei nur an dem Beispiel der von Weber im ersten Bande des Werkes behandelten elektrolytischen Verschiebungen gezeigt, wo das Resultat die Existenz einer wandernden stabilen scharfen Grenze zwischen zwei elektrolysierten Lösungen aufzeigte, deren Fortbewegungs-Geschwindigkeit nachher von Masson und von Steele (siehe Heft 46, S. 618 dieses Jahrgangs dieser Zeitschrift) zu einer sehr eleganten Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten verwertet werden konnte.

R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderung.

Nr. 767. Auerbach, jetzt: Dr. G., Berlin NW., Rathenower Strasse 30, I.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 61. 29. August 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE KONSTITUTION HALBKOMPLEXER SALZE NACH IHRER ELEKTROLYTISCHEN ÜBERFÜHRUNG[1].

Von *E. Rieger*.



Die Bestimmung der Ueberführungszahlen giebt uns, wie schon Hittorf hervorhob, ein Mittel an die Hand, „um über die chemische Konstitution der Körper Licht zu verbreiten“[2]).

Mit ihrer Hilfe ist man häufig in der Lage, zu entscheiden, welcher Art die Ionen eines Salzes, besonders komplizierter zusammengesetzte, in einer Lösung sind. Hittorf war es auch, der zuerst die Ueberführungszahlen benutzte, um die Zusammensetzung einiger von ihm untersuchter Salze aufzuklären. Er fand z. B., dass in einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium das Silber zur Anode wandert, also in entgegengesetztem Sinne, als es als selbständiges Metallion wandern würde.

Diese Thatsache ist nur zu erklären durch die Annahme, dass in dem Cyansilberkalium das Cyansilber ein Bestandteil des Anions ist. Das Cyansilber befindet sich also in dieser Lösung in einem anderen Zustande, als es in seiner reinen Lösung bestehen würde.

Nach Messungen von Morgan[3]) verläuft die Dissociation von $KAg(CN)_2$ folgendermaassen:

$$KAg(CN)_2 = K^{\cdot} + Ag(CN)'_2,$$

weiterhin in viel kleinerem Umfange:

$$Ag(CN)'_2 = AgCN + CN',$$

worin $AgCN$ neutral ist und schliesslich in sehr kleinem Umfange

$$AgCN = Ag^{\cdot} + CN'.$$

Salze von der Konstitution des Kaliumsilbercyanids nennen wir komplexe Salze. Nach der Auffassung von Abegg und Bodländer[4]) sind „komplexe Verbindungen solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion (Einzelion) mit einer elektrisch neutralen Molekel (Neutralteil) darstellt“. Nach dieser Theorie fallen die Unterschiede zwischen Doppelsalzen und Komplexsalzen, die zuerst Ostwald[1]) machte, weg. Die Doppelsalze unterscheiden sich nach der Abegg-Bodländerschen Ansicht von den Komplexsalzen nur durch den Grad der Komplexbildung. Doppelsalze sind Komplexsalze, die zum grössten Teil in Lösung in die Einzelsalze zerfallen sind. Je nach der Wahl der Reagentien kann also ein Salz zu den Doppelsalzen oder zu den Komplexsalzen gezählt werden. Das Cyansilberkalium verhält sich z. B. gegen Chloride wie ein Komplexsalz, gegen Schwefelwasserstoff wie ein Doppelsalz.

Durchfliesst ein Strom die Lösung eines solchen Komplexsalzes, so ist der Neutralteil gezwungen, mit dem Einzelion zusammen in der Richtung des negativen Stromes zu wandern. Die Analyse wird nach der Elektrolyse von $KAg(CN)_2$ eine Zunahme der Konzentration an $AgCN$ an der Anode zeigen. Befände sich das Cyansilber als solches, d. h. in die Ionen $Ag^{\cdot}$ und CN' gespalten in der Lösung, so müsste beim Stromdurchgange das Kation Ag nach der Kathode und das Anion CN nach der Anode wandern. Die Lösung um die Anode müsste in diesem Falle eine Abnahme der Konzentration an Silber zeigen.

Bei einem weiter vorgeschrittenen Zerfall des Komplexes, wie er z. B. im Kaliumkupfersulfat stattfindet, wandert das Cu teils in einem komplexen Anion zur Anode, teils als Kation zur Kathode. Ein Vergleich mit der Ueberführungszahl des reinen Kupfersulfats derselben Cu-Konzentration muss also im Falle einer Komplexbildung im Kaliumkupfersulfat eine kleinere Ueberführungszahl des Kupfers für das letztere Salz ergeben.

Die Frage nach der Natur der Ionen einer Lösung wird sich demnach durch die Elektrolyse wenigstens qualitativ entscheiden lassen. Nimmt

1) Auszug aus der Breslauer Dissertation 1901.

2) Ostw. Klass. **21**, 7.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 513 (1899); diese Zeitschr. **6**, 92 (1899).

4) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 599 (1889).

der Metallgehalt an der Anode während der Elektrolyse zu oder verkleinert sich die Ueberführungszahl des Kations des als Neutralteil fungierenden Salzes gegenüber der des freien Salzes, so ist daraus zu schliessen, dass das Metall teilweise als Bestandteil des Neutralteils eines komplexen Anions gewandert ist.

Eine quantitative Bestimmung der Ueberführungszahl des Komplexes ist im allgemeinen nicht angängig, weil der Grad der Komplexbildung aus den Ueberführungsverhältnissen allein nicht zu ermitteln ist.

In einer Lösung mehrerer Elektrolyte lässt sich aber an der Hand der Ueberführungszahlen ermitteln, ob die Salze ohne gegenseitige Einwirkung nebeneinander bestehen oder zu komplexen Verbindungen vereinigt sind.

Da aber der Komplex stets mehr oder weniger in seine Bestandteile zerfallen und der freigewordene Neutralteil in seine Ionen dissociiert ist, so erklärt sich auch die Thatsache, dass das Metall des Komplexes, obgleich es zur Anode wandert, doch an der Kathode abgeschieden wird.

Ebenso wie man durch das Ausbleiben von Ionenreaktionen in Lösungen einiger Doppelsalze oder durch die Erhöhung der Löslichkeit einzelner Salze in Lösungen anderer zu der Annahme gezwungen worden ist, dass das eine Salz seinen Charakter als solches aufgegeben hat und in eine Verbindung mit dem einen Bestandteil des andern Salzes getreten ist, gelangte man zu Schlüssen ähnlicher Art durch Bestimmung von Gefrierpunkt und Leitfähigkeit. In der Regel ergaben sich für die Lösungen der Doppelsalze kleinere Werte für Gefrierpunkt und Leitfähigkeit, als ich aus den Komponenten berechnete. Eine Erklärung für diese Erscheinung bot sich in der Annahme der Bildung von Komplexen, wodurch die Zahl der Ionen in der Lösung verringert wurde. Eine Herabminderung der Leitfähigkeit kann aber auch durch Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der komplexen Ionen gegenüber den einfachen eintreten. Denn soweit sich nach den Arbeiten von Ostwald[1]) und Bredig[2]) urteilen lässt, ist die Wanderungsgeschwindigkeit zusammengesetzter Ionen von dem Gewicht und der Anzahl der Atome im Ion abhängig. Komplexe Ionen müssten daher infolge der grösseren Zahl und Masse ihrer Atome langsamer wandern als die Einzelionen. Nach Bestimmungen Hittorfs[1]) wandert allerdings das komplexe Ferrocyanion schneller als das einfache Cyanion, wie sich aus der grösseren Ueberführungszahl des ersteren gegen das letztere ergiebt. Indessen kann eine Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des Cyanions durch die Anwendung von Membranen erfolgt sein.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 849.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 191.

Gefrierpunktsbestimmungen von Doppelsalzen, die von Le Blanc und Noyes[2]) angestellt wurden, und Leitfähigkeitsmessungen, welche u. a. Kistiakowsky[3]), Rosenheim[4]), Walden[5]), Klein[6]), E. H. Archibald[7]), Jones[8]), Lindsay[9]), machten, liessen zwar auf eine Verminderung der Gesamtzahl der freien Ionen und Bildung von Komplexen schliessen, konnten aber die Art der Spaltung und die Natur der Ionen nicht erkennen lassen. Nur durch Vergleich mit ähnlichen Salzen bekannter Konstitution hatte man Schlüsse auf die Beschaffenheit der Ionen gezogen.

Sicheren Aufschluss über die Ionen des Salzes, ob z. B. der Neutralteil an das Kation oder das Anion gebunden ist, kann man nur auf Grund von Ueberführungsbestimmungen gewinnen. Es sind jedoch nur wenig Ueberführungsbestimmungen von Doppelsalzen gemacht, ausser von Hittorf[10]) sind noch einzelne Bestimmungen von Kistiakowsky[3]), Rosenheim[4]) und Pfanhauser[11]) gemacht worden.

Zweck dieser Arbeit war es daher, die Komplexbildung in einigen „Doppelsalzen" auf Grund der Ueberführungsverhältnisse zu untersuchen, wozu ich die Anregung Herrn Professor Abegg verdanke.

Zur Bestimmung der Ueberführungszahlen konstruierte ich mir einen Apparat folgender

1) Ostw. Klass. **23**, 35 und 73.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 385.
3) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 100.
4) Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 240.
5) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 373.
6) Wied. Ann. 1886, 151.
7) Trans. Nov. Scot. Inst. of Science **9**, 307.
8) Am. Chem. Journ. **22**, 5 (1899).
9) Am. Chem. Journ. **25**, 62 (1901).
10) Ostw. Klass **23**, l. c.
11) Diese Zeitschr. **7**, Heft 50 (1901).



Art, der sich für die Untersuchung der Doppelsalze als bequem erwies. Er besteht im wesentlichen aus zwei **U**-förmig gebogenen Glasröhren, die durch ein schief gestelltes Glasrohr miteinander verbunden sind. Die Schenkel der **U**-Rohre sind ungleich lang, und zwar aus folgendem Grunde. Die Flüssigkeit wird während des Stromdurchganges um die Elektroden verändert, so dass nach der Elektrolyse im Ganzen drei verschiedene Lösungen im Apparat vorhanden sind. Die Lösung im mittleren Teil soll, wenn die Elektrolyse nicht zu lange gegangen ist, unverändert geblieben sein. An der Kathode bildet sich im allgemeinen eine spezifisch leichtere und an der Anode eine spezifisch schwerere Lösung, als die ursprüngliche war. Um nun durch Herabsinken der schwerer gewordenen Flüssigkeit eine Durchmischung der Lösung und ein Hineindringen in den mittleren, den „neutralen", Teil zu verhüten, wurde die positive Elektrode in ihrem Schenkel möglichst tief gestellt. Erreicht wurde dieses, indem der Schenkel des **U**-Rohres, in welchem sich die Anode befand, möglichst kurz gemacht wurde.

Der Schenkel des zweiten **U**-förmigen Gefässes, in welchem sich die Kathode befand, wurde möglichst lang gemacht und die Elektrode möglichst hoch in dem Schenkel angebracht, denn es handelte sich stets um die Untersuchung von Schwermetallsalzen, bei denen infolge Metallabscheidung an der Kathode die Dichte der Flüssigkeit erheblich abnimmt. Bei tiefer stehender Elektrode wäre deshalb die Gefahr vorhanden, dass die leichtere Flüssigkeit in den zweiten Schenkel gelangt und von dort in den neutralen Teil diffundiert.

Die Länge der Schenkel und die Neigung des mittleren Teils waren so gewählt, dass sich die Elektroden auf gleichem Niveau befanden. In der Fig. 299 stellen A und K die beiden **U**-förmigen Anoden- und Kathodenkammern und N den mittleren, neutralen Teil dar. Der mittlere Teil war mit dem Kathodenraum K fest verbunden, während er mit dem Anodenraum A durch einen kurzen seitlichen Ansatz an den längeren Schenkel von A (in der Fig. 299 mit a bezeichnet) in Verbindung gebracht werden konnte. N war in a eingeschliffen. Kathodenraum und Anodenraum konnten durch zwei eingeschliffene Hähne S_1 und S_2 von dem mittleren Teil abgesperrt werden. Diese beiden Hähne bestanden aus etwas konisch nach unten zugehenden Glasröhren, die an der Seite ein Loch von etwa 1 cm Durchmesser hatten. S_1 ging nach oben in ein engeres Glasrohr über, an dem seitlich zwei Glasstäbe angeschmolzen waren, um den Schliff leicht drehen zu können. S_2 war oben durch einen seitlich zusammengedrückten Knopf geschlossen, der gleichfalls zur Drehung des Schliffes diente. Der kurze Schenkel der Anodenkammer war durch einen eingeschliffenen Deckel D, der oben in ein Glasrohr ausging, verschlossen. Der Deckel hatte den Zweck, die

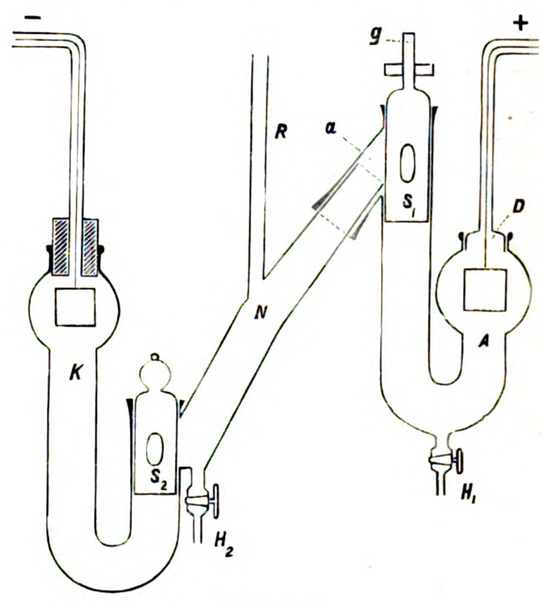


Fig. 299.

Flüssigkeit, die durch die Entwicklung von Glasblasen in die Höhe gespritzt war, aufzufangen. Durch das auf den Deckel aufgesetzte Glasrohr wurde die Zuleitung zur Elektrode geführt. Der offene Schenkel des Kathodenraumes wurde durch einen einmal durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen. Ein durch die Bohrung geführtes Glasrohr enthielt die Zuleitung zur Kathode. Der mittlere Teil N stand durch ein oben aufgesetztes Glasrohr R mit der Luft in Verbindung. Der Anodenraum A und der mittlere Teil hatten beide an der tiefsten Stelle einen Hahn H_1 und H_2.

Um ein leichtes Drehen der Schliffe und Hähne zu ermöglichen, wurden dieselben mit Vaseline eingefettet. Der Durchmesser der Rohre des Apparates war 1 bis 1 $^1/_2$ ccm. Die Elek-

troden befanden sich in einem Abstande von ungefähr 40 cm voneinander.

Sollte ein Versuch vorgenommen werden, so wurden zunächst die beiden Hauptteile bei *a* verbunden, der ganze Apparat in ein Stativ gespannt und die seitlichen Oeffnungen der beiden Hähne S_1 und S_2 nach dem mittleren Teil zu gerichtet. Die in die Elektrodenkammern eingegossene Flüssigkeit wurde durch Saugen an dem an dem Stopfen S_1 angebrachten Glasrohr *g* so weit hochgehoben, dass sie überall kommunizierte. Das Glasrohr *g* wurde nun durch einen Hahn geschlossen, so dass sich die Flüssigkeit in ihrer Lage erhielt. Nachdem auch das Rohr *R* und die Elektrodenkammer durch Hahn und Deckel verschlossen waren, wurde der ganze Apparat unter Wasser versenkt, um ihn zu kühlen, da sich sonst die Lösung während des Stromdurchganges ziemlich stark erhitzte. Das Bad wurde immer annähernd auf Zimmertemperatur gehalten.

In den Stromkreis wurde ein Ampèremeter zur ungefähren Messung der Stromstärke und ein Silbervoltameter eingeschaltet. Letzteres bestand aus einer Anode aus Silberblech und einer Kathode aus Platinblech in einer 15prozentigen Silbernitratlösung. Das Silber schied sich auf der Kathode in kleinen, festhaftenden Krystallen ab. Es wurden immer Stromstärken von ungefähr $^1/_{10}$ Amp. verwendet und danach die anzuwendende Spannung bemessen. Letztere schwankte je nach den zu untersuchenden Salzen zwischen 10 und 110 Volt. Als Stromquelle diente bis zu 60 Volt eine Akkumulatorenbatterie, bei 110 Volt wurde die Leitung der städtischen Centrale benutzt. Die Dauer der Elektrolyse schwankte zwischen 30 und 120 Minuten.

Sollte eine Elektrolyse beendet werden, so wurden die beiden Hähne S_1 und S_2, deren seitliche Oeffnungen nach dem mittleren Teil gerichtet waren, herumgedreht und so der Strom unterbrochen. Der Apparat wurde nun aus dem Bade gehoben und abgetrocknet. Nach Abnahme des Hahnes von *R* wurde die Flüssigkeit aus dem mittleren Teil durch Oeffnen des Hahnes H_2 in ein Gefäss gelassen, dessen Gewicht bekannt war, und gewogen. Die Analyse musste dieselbe Zusammensetzung ergeben, wie vor der Elektrolyse, wenn der Versuch brauchbar sein sollte.

Der Apparat wurde nun bei *a* auseinandergenommen, der Ansatz an der Anodenkammer sorgfältig gesäubert und getrocknet und die ganze Anodenkammer mit der in ihr enthaltenen Flüssigkeit gewogen. Das Gewicht der Kammer ohne Flüssigkeit war vor der Elektrolyse festgestellt worden. Um das Gefäss bequem wiegen zu können, war an dem oberen Teil desselben eine Drahtöse angebracht, mittels deren es an der Wage aufgehängt werden konnte.

Da die Konzentrationsänderungen auf das gleiche Volumen berechnet wurden, wurde auch das spezifische Gewicht der Lösung bestimmt, indem 10 ccm der durch den Hahn H_1 abgelassenen Flüssigkeit mit der Pipette herausgenommen und gewogen werden. Die Anodenkammer wurde sorgfältig ausgespült und die gesamte Flüssigkeit analysiert.

Es wurden stets nur Analysen der Anodenlösung zur Bestimmung der Ueberführungszahlen vorgenommen, weil an der Kathode neben der Metallabscheidung fast immer Wasserstoff auftrat, weswegen genaue Analysen äusserst schwer zu machen waren. Es wurde immer der Gehalt der Lösung an dem Metall, welches das Komplexsalz im Neutralteil enthielt, bestimmt.

Die angeführten Versuche sind solche, bei denen die Analyse des neutralen Teils innerhalb der Analysenfehler dieselbe Zusammensetzung ergab, wie vor der Elektrolyse.

Kaliumkupfersulfat.

Das erste Salz, welches auf seine Komplexität untersucht wurde, war das Kaliumkupfersulfat $K_2SO_4CuSO_4 + 6H_2O$. In der wässrigen Lösung scheint dieses Salz vollständig in seine Komponenten Kaliumsulfat und Kupfersulfat zerfallen zu sein. Die Lösung giebt alle Ionenreaktionen, welche einfache Kupfersalze zeigen, auch die unempfindlichsten.

Indessen war doch zu erwarten, dass wenigstens ein Teil der vorhandenen Cupri-Ionen mit den SO_4-Ionen zu einem anionischen Komplex zusammengetreten sein würde. Die Neigung des Kupfers, Ionen zu bilden, ist ziemlich gering, wie sich aus seiner Stellung in der Spannungsreihe der Metalle ergiebt. Ebenso ist das SO_4''-Ion ziemlich schwach, seine Neigung zur Komplexbildung lässt sich aus der Häufigkeit der Bildung anderer Salze folgern, in welchen es sich durch Addition von H verstärkt.



Auch in reinen $CuSO_4$-Lösungen ist Komplexbildung schon sehr wahrscheinlich, wie aus dem Vergleich der Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten [1]) hervorgeht, sowie aus Versuchen von Steele, die demnächst veröffentlicht werden.

Die Komplexbildung wird am stärksten in den konzentrierten Lösungen sein, weil hier schon additionsfähige undissociierte Molekeln vorhanden sind. Beim Verdünnen zerfällt der Komplex wieder mehr oder weniger in seine Bestandteile.

Zur Bestimmung der Komplexbildung im Kaliumkupfersulfat wurde daher eine konzentrierte Lösung angewendet. Dieselbe war aus dem festen Doppelsalz, dessen richtige Zusammensetzung durch eine Kupferbestimmung ermittelt war, hergestellt. Der Salzgehalt der Lösung wurde ebenfalls durch Kupferanalysen ermittelt. Das Kupfer wurde hier, sowie bei allen anderen Analysen durch Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung gefällt.

Die Lösung enthielt im Mittel in 10 ccm 0,1849 g *Cu*, welchem eine Menge von 128,6 g $K_2SO_4CuSO_4 + 6H_2O$ oder 0,291 Mol im Liter entspricht.

Wie schon erwähnt, ist das Salz selbst in konzentrierter Lösung nicht völlig komplex, sondern zum grossen Teil in seine Bestandteile zerfallen. Beim Stromdurchgange wandert also nur der kleinere Teil des Kupfers im Komplex zur Anode. Es ist deshalb ein Vergleich der Ueberführungszahl des *Cu* im Doppelsalz mit der des Kupfers in einer Kupfersulfatlösung derselben Konzentration nötig. Es wurde eine Lösung von Kupfersulfat hergestellt, die ebenfalls 0,291 Mol $CuSO_4$, $5H_2O$ oder 72,94 g im im Liter enthielt. Die Analyse ergab im Mittel eine Menge von 0,1854 g *Cu* in 10 ccm.

Die Elektrolyse der Kupfersalze wurde in einem Apparate vorgenommen, der von dem oben beschriebenen etwas in der Form abwich. Sein mittlerer Teil war horizontal gestellt, und die beiden Schenkel der Elektrodenkammern waren gleich lang. Bei einigen Ueberführungsbestimmungen war auch ein Kupfervoltameter nach Oettel [2]) benutzt worden.

Als Elektrode wurde bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösung an der Anodenseite ein Blech aus elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer benutzt, und bei Berechnung der Ueberführungszahlen angenommen, dass sich eine der im Voltameter niedergeschlagenen Metallmenge äquivalente Menge *Cu* gelöst habe. Als Kathode wurde ein Platinblech angewendet, auf dem sich das Kupfer infolge der grossen Stromdichte schwammig abschied.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

$CuSO_4$.

Spannung Volt	Voltameter g *Cu*	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an *Cu*		n_{Cu}
				vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse	
110	0,1541	120'	28,49 ccm	0,5281	0,4732	0,35
—	0,1718	120'	28,73 „	0,5326	0,4742	0,34
—	0,1660	120'	25,57 „	0,5112	0,4567	0,33
—	0,2097	150'	28,53 „	0,5290	0,4578	0,34
	g *Ag*					
—	0,5935	120'	28,02 „	0,5195	0,4627	0,32

Im Mittel ergiebt sich die Ueberführungszahl für *Cu* zu 0,33.

Die Elektrolyse des Kaliumkupfersulfats derselben Konzentration wurde beiderseits mit Platinelektroden vorgenommen, ausgenommen bei dem letzten der angeführten Versuche, bei dem die Anode aus Kupfer bestand. An der Kathode schied sich ein Gemenge von schwammigem Kupfer und Kupferhydroxyd ab.

Die Resultate waren folgende:

$K_2Cu(SO_4)_2$.

Spannung Volt	Voltameter g *Cu*	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an *Cu*		n_{Cu}
				vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse	
110	0,6244	120'	26,99 ccm	0,4998	0,4558	0,069
—	0,6047	120'	26,28 „	0,4861	0,4415	0,073
	g *Ag*					
—	0,4663	30'	29,13 „	0,5386	0,5285	0,073
—	1,0132	60'	28,34 „	0,5241	0,5053	0,063
	g *Cu*					
—	0,2793	60'	28,50 „	0,5269	0,5046	0,079

Als Mittel ergiebt sich eine scheinbare Ueberführungszahl für zu 0,071. Bei der Berechnung dieser Ueberführungszahl ist die Annahme gemacht, dass die gesamte Stromleitung dem in der Lösung frei vorhandenen Kupfersulfat zufiele. Der Strom verteilt sich aber, wie schon Hittorf angiebt, im Verhältnis der Leitfähigkeiten der in Lösung vorhandenen Salze. Es möge nun die Annahme gemacht werden, dass

1) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 491 (1888).

2) Oettel, Elektrochemische Uebungsaufgaben, Halle 1897, S. 5.

die beiden Salze Kaliumsulfat und Kupfersulfat unverändert nebeneinander in Lösung beständen. Dann würde nach Kohlrausch[1]) dem Kaliumsulfat in der angewendeten Konzentration die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 449 \cdot 10^{-4}$, und dem Kupfersulfat $\varkappa = 171 \cdot 10^{-4}$ zukommen. Daraus ergiebt sich, dass auf das Kupfersulfat nur $\frac{171}{620}$ des Gesamtstromes kommen würde. Die Ueberführungszahl für *Cu* würde demnach werden:

$$0{,}071 \frac{620}{171} = 0{,}25.$$

Diese Zahl ist nun aber um etwa 20% kleiner als die für reines Kupfersulfat derselben Konzentration gefundene, ein Beweis dafür, dass nicht mehr so viel Kupfer zur Kathode wandert, wie im Kupfersulfat, und man annehmen muss, dass *Cu* auch im Neutralteil mit SO_4'' verbunden zur Anode wandert.

Es wurde nun auch die Leitfähigkeit der Kaliumkupfersulfatlösung nach der Methode von Kohlrausch mittels Telephons bei 18° gemessen. Es ergab sich eine spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa = 515 \cdot 10^{-4}.$$

Nach den aus den Tabellen von Kohlrausch interpolierten Werten ergab sich, wenn die beiden Komponenten Kaliumsulfat und Kupfersulfat nebeneinander unverändert bestehen würden, eine spezifische Leitfähigkeit von

$$\Sigma\varkappa = 171 \cdot 10^{-4} + 449 \cdot 10^{-4} = 620 \cdot 10^{-4}.$$

Die starke Herabdrückung der Leitfähigkeit lässt auch eine Komplexbildung zwischen den beiden Salzen vermuten, obgleich sie auch teilweise von der isohydrischen Zurückdrängung der Dissociationsgrade herrühren wird.

Es wurden nun auch Ueberführungsbestimmungen mit einer verdünnteren Kaliumkupfersulfatlösung gemacht. Die Lösung, welche aus einem Schuchardtschen Präparat hergestellt war, enthielt im Mittel in 10 ccm 0,1216 g *Cu*, oder 0,191 Mol Salz im Liter. Die Elektrolyse wurde zwischen Platinelektroden vorgenommen. Es wurden folgende Zahlen gefunden (vergl. nachstehende Tabelle).

Als Mittel ergiebt sich für die scheinbare Ueberführungszahl 0,074.

1) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte u. s. w.

Spannung Volt	Voltameter g *Ag*	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an *Cu* vor der Elektrolyse	Gehalt an *Cu* nach der Elektrolyse	n *Cu*
110	1,1025	90'	28,98 ccm	0,3523	0,3281	0,075
—	0,6989	60'	28,84 „	0,3508	0,3352	0,076
—	1,0713	—	30,84 „	0,3750	0,3527	0,071

Es wurde nun die Ueberführungszahl berechnet, wie sie sich aus dem Verhältnis der Leitfähigkeiten von Kaliumsulfat und Kupfersulfat ergiebt. Das erstere hat in der angewendeten Konzentration (nach Kohlrausch) eine spezifische Leitfähigkeit $\varkappa = 325 \cdot 10^{-4}$, das letztere $\varkappa = 123 \cdot 10^{-4}$, so dass bei der Stromleitung $\frac{123}{448}$ des Stromes auf $CuSO_4$ kommt.

Die Ueberführungszahl für *Cu* wäre dann

$$0{,}074 \cdot \frac{448}{123} = 0{,}27.$$

Diese Ueberführungszahl ist etwas grösser als die Ueberführungzahl des *Cu* in der konzentrierteren Lösung. Dies stimmt also damit überein, dass beim Anwachsen der Verdünnung ein Zerfall der komplexen Molekeln stattfindet. Durch weiteren Zerfall des Neutralteils werden $Cu^{\cdot\cdot}$-Kationen gebildet, die dann eine grössere Ueberführungszahl bedingen würden.

Die Leitfähigkeitsmessung der verdünnten Lösung gab

$$\varkappa = 378 \cdot 10^{-4},$$

während für die Summe der beiden Einzelsalze nach Kohlrausch oben zu

$$\varkappa = 448 \cdot 10^{-4}$$

berechnet wurde.

Nach der Abegg-Bodländerschen Theorie besitzen diejenigen Ionen die grösste Neigung zur Komplexbildung, deren Elektroaffinität am geringsten ist. In der Reihe der Halogene Chlor, Brom, Jod ist das Jod derjenige Körper, dessen Ionisierungstendenz am schwächsten ist. Die vom Chlor zum Jod absteigende Neigung, Ionen zu bilden, äussert sich am deutlichsten in der Zunahme der Löslichkeit der Silberhalogene in den entsprechenden Kaliumsalzen. Die leichte Löslichkeit dieser sonst zu den unlöslichsten Substanzen zählenden Silbersalze in den entsprechenden Kaliumsalzen ist aber nur durch Annahme einer Komplexbildung zu erklären.

(Schluss folgt.)



REPERTORIUM.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Ueber die innere Reibung in Lösungen von Chromalaun. Von E. Ferrero (Nuov. Cim. [5] **1**, 285—287, 1901). Bei etwa 60° gehen Lösungen von Chromalaun, wie bekannt, von violetter zu grüner Farbe über. Verf. untersucht, ob sich dieser Temperaturpunkt in der Grösse der inneren Reibung ausdrückt, wenn verschieden hoch erwärmte Lösungen nach langsamem Abkühlen bei 20,5° daraufhin untersucht werden. Es findet sich in der That, dass nach Erwärmen bis 50° das Abkühlen auf 20,5° die Lösung mit der ursprünglichen inneren Reibung zurückliefert, während höhere Erhitzungen bis 80° um so geringere Reibungskoëffizienten liefern, je höher erhitzt war. Erhitzungen über 80° ändern nichts mehr. Die ursprünglichen und die 80°-Werte waren für die Konzentration 20,5% 141,7 und 129,4, für 13,75% entsprechend 126,1 und 118,5, alles $\times 10^{-4}$. Es vollzieht sich also eine langsame Umwandlung in der Lösung, die bei 80° ihr Ende erreicht und die mittels der Messung der inneren Reibung gut verfolgbar ist. Es wäre von Interesse, auf diesem Wege zu untersuchen, ob längeres Erhitzen auf tiefere Temperatur dieselbe Lösung liefert, wie kurze Erhitzung auf 80°, was wahrscheinlich der Fall ist. Die mitgeteilten Versuche des Verf. lassen aber keinen Schluss hierauf zu. R. A.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Das engl. Pat. Nr. 19879 (1901) von C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, über die **Reduktion von Azo- und Nitrokörpern** bezweckt, das zur Reduktion verwendete Zinn auf elektrolytischem Wege in geeigneter Form wiederzugewinnen. Als Beispiel ist die Darstellung von *p*-Phenylendiamin aus salzsaurem *p*-Aminoazobenzol beschrieben:

$$C_6H_5N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2\cdot HCl + 4\,H + 2\,HCl = C_6H_5NH_2\cdot HCl + NH_2\cdot HCl{-}C_6H_4{-}NH_2\cdot HCl.$$

Salzsaures *p*-Aminoazobenzol wird mit elektrolytischem Zinnschwamm und Salzsäure reduziert, die erhaltene Lösung als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung einer geeigneten Kathode, Anodenflüssigkeit und Anode mit einer Kathodenstromdichte von anfänglich 1800 Amp/qm, später weniger, elektrolysiert, die Flüssigkeit von ausgefälltem Zinnschwamm abfiltriert und das *p*-Phenylendiamin durch Einleiten von Salzsäuregas als salzsaures Salz abgeschieden. Die Behauptung, dass der elektrolytisch gewonnene Zinnschwamm für Reduktionen sich vorzüglich eignet, trifft zu; für die Darstellung des *p*-Phenylendiamins jedoch besitzt die Technik längst bequemere Verfahren als das beschriebene. E.

D. R.-P. Nr. 118205 (1898) von W. Friese-Greene: **Verfahren zum Markieren, Beschreiben, Bedrucken und dergl. von Papier, Geweben oder ähnlichen Stoffen auf elektrolytischem Wege.** Goppelsroeder hat schon 1885 ein Verfahren angegeben, wonach Papier und Gewebe mit Hilfe der Elektrolyse bedruckt werden können. Hierzu muss das Papier oder der Stoff mit einem bei seiner Zersetzung eine färbende Substanz liefernden Elektrolyten getränkt und zwischen zwei Elektroden gebracht werden, deren eine das wiederzugebende Muster enthält. Einer praktischen Verwendung steht der Umstand im Wege, dass die Elektroden unangreifbar sein, also meist aus Edelmetall bestehen müssen. Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn sehr leicht oxydierbare Stoffe, beispielsweise solche, die als photographische Entwickler dienen, verwendet werden. Die Patentbeschreibung zählt als geeignet auf:

Hydrochinon . . . $C_6H_4(OH)_2$ (1,4)
Metol . . . $C_6H_3(OH)(CH_3)(NHCH_3)$
Amidol . . . $C_6H_3(OH)(NH_2)_2$
} färben braun.

Glycin . . . $C_6H_4(OH)(CH_2\cdot COOH)$ färbt blau.

Die Druckplatten bilden die Kathode, glatte Metallflächen die Anode. E.

Ein **Verfahren zur elektrolytischen Reinigung von Zuckersäften** beschreibt das D. R.-P. Nr. 115630 (1900) von H. Palm (Michalecki & Co.). Durch Anwendung flüssiger Kathoden aus Quecksilber oder leicht schmelzbaren Legierungen soll eine weitergehende Reinigung der Säfte erzielt werden, als nach dem bekannten Verfahren von Schollmayer und Dammeyer (Jahrb. f. Elektrochemie **3**, 323). Bei diesem werden wesentlich organische Nicht-

zuckerstoffe entfernt, während der Gehalt an Alkalisalzen ungeändert bleibt; auf dem Wege des neuen Patentes aber legiert sich ein Teil des Alkalimetalls mit dem Kathodenmetall und wird so entfernt, womit zugleich der Vorteil eintritt, dass man die Alkalität des Saftes auf einem günstigen Betrage halten kann durch Regulierung der Stromdichte an der Kathode. Gerade darauf ist besonderer Wert zu legen, weil bei stärker werdender Alkalität anfänglich ausgeschiedene Verunreinigungen wieder in Lösung gehen. Nötigenfalls filtriert man von den Ausscheidungen ab und neutralisiert während der Elektrolyse durch Zusatz schwacher Säuren, sobald eine Erhöhung des Reinheitsgrades um 6 bis 7 % erreicht ist; man erzielt dann bei Fortsetzung der Elektrolyse eine weitere Reinigung um 6 bis 7 %. Flüssige Kathoden erfordern eine wagerechte Anordnung des Apparates mit über den Kathoden hängenden Anoden; es muss deshalb durch Rührer mit drehender oder hin- und hergehender Bewegung, welche das Kathodenmetall durchschneiden, für eine schlammfreie Elektrodenoberfläche gesorgt werden; die Anoden bestehen aus reihenweise aufgehängten eisernen Stäben oder Blechstreifen. E.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Die gelegentlich der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg vorgesehene ausserordentliche Hauptversammlung findet nicht statt; über die Umwandlung der Gesellschaft soll erst auf der ordentlichen Hauptversammlung 1902 beschlossen werden.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 810. Kissel, Hermann, Dr., Chemiker der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof.
„ 811. Blagden, J. W., Dr., Chemiker der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim U 6, 13.
Nr. 812. Hafen, Maximilian, Ingenieur, Wien I, Singerstr. 22.
„ 813. Dressel, Dr. O., Chemiker der Farbenfabriken, Leverkusen bei Mülheim a. Rh.
„ 814. Erste Oesterr. Ammoniak-Soda-Fabrik der Jaworznoer Steinkohlen-Gewerkschaft, Szczakowa, Galizien.
„ 815. Behrend-Accumulatoren-Werke, G. m. b. H., Frankfurt a. M., Eschersheimer Landstrasse 26.
„ 816. Sigrist, Jacques, Zürich V, Plattenstr. 52.
„ 817. Vereinigte Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien X, Gudrunstrasse 187.

Adressenänderungen.

Nr. 77. Spohr, jetzt: Riga, Theater-Boulevard 9, I.
„ 120. Straub, jetzt: Genf, rue de la Prairie 25,
„ 341. Ockel, jetzt: Warrington (England), Walten New Road.
„ 408. Ochs, jetzt: Worms a. Rh.
„ 456. Reisenegger, jetzt: Augsburg, Frohsinnstrasse 3.
„ 522. Winteler, jetzt: Darmstadt.
„ 601. Lohmann, jetzt: Berlin NW., Bandelstr. 25, I r.
„ 759. Osaka, jetzt: Göttingen, Bürgerstr. 50.
„ 765. Leuthaeuser, jetzt: Boppard a. Rh.
„ 767. Auerbach, jetzt: Dr. phil., Berlin NW., Rathenower Str. 30, I.
„ 790. Heimrod, jetzt: Minden i. W., p. A.: Apotheker W. Heimrod.

Ausgetreten.

Nr. 226. Peters (per 30. 6. 1902).
„ 232. Wiernik.
„ 358. Gantert.
„ 470. Schreber.
„ 533. Dorn.
„ 631. Elektrotechn. Verein Leipzig.
„ 647. Sahlin.
„ 694. Demmering.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 62. 5. September 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER DIE KONSTITUTION HALBKOMPLEXER SALZE NACH IHRER ELEKTROLYTISCHEN ÜBERFÜHRUNG[1]).

Von *E. Rieger.*

(Schluss.)

Kaliumsilberjodid.

Das erste untersuchte Jod-Doppelsalz war das Kaliumsilberjodid. Das Salz war zwar schon vorher von Hellwig[1]) untersucht, indessen beschränkte dieser sich auf Bestimmung der Löslichkeit des Jodsilbers im Jodkalium und Darstellung der festen Salze, ohne Ueberführungsbestimmungen zu machen.

Es wurde zuerst eine Lösung von Jodsilber in Jodkalium untersucht, die an *AgJ* gesättigt war. Es zeigte sich aber bei der Elektrolyse, dass an der Anode, die aus einem Platinblech bestand, ausser freiem Jod auch Jodsilber sich abschied, eine Erscheinung, die auch wohl zu erwarten war. Bei der Entladung an der Anode zerfiel der Komplex in Neutralteil und Einzel-Ion. Das Einzel-Ion wurde abgeschieden, und der Neutralteil ist so wenig löslich, dass er sich bei der geringer werdenden Jodkaliumkonzentration nicht mehr in Lösung halten konnte.

Es wurde nun versucht, ohne Berücksichtigung der Vorgänge an der Anode die Kathodenlösung zu analysieren, aber auch dieses scheiterte daran, dass das Silber sich schwammig auf der Kathode abschied, also nicht gewogen werden konnte, und dass bald infolge der Verarmung der Lösung an *Ag*-Ionen an der Kathode Wasserstoffentwicklung eintrat. Es liess sich deshalb nicht genau bestimmen, wieviel Silber an der Kathode entladen war.

Die Schwierigkeiten wurden nun dadurch zu umgehen gesucht, dass eine Lösung hergestellt wurde, die einen Ueberschuss an Jodkalium enthielt. Es zeigte sich, dass bei der Elektrolyse dieser Lösung an der Anode nur Jod in Freiheit gesetzt wurde, das sich in dem überschüssigen Jodkalium löste. Der Strom riss allerdings von dieser Jodlösung, die sich im tiefen Teil der Anodenkammer angesammelt hatte, etwas in den langen Schenkel des U-Rohres in die Höhe, indessen wurde die Elektrolyse unterbrochen, ehe es in den mittleren, den neutralen Teil gelangen konnte.

Die zu untersuchende Lösung wurde so bereitet, dass eine Jodkaliumlösung, die mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Jodsilber gesättigt war, mit einem Ueberschuss von Jodkalium versetzt wurde. Zur Analyse der Lösung wurde das Silber hier, sowie bei allen übrigen Bestimmungen aus der mit Cyankalium versetzten Lösung elektrolytisch ausgefällt. Aus der in 10 ccm gefundenen Silbermenge wurde der Gehalt an Jodsilber berechnet. Zur Bestimmung der Jodkaliumkonzentration wurden 10 ccm bei 120⁰ im Trockenschrank eingedampft und der Jodkaliumgehalt aus der so gefundenen Menge Doppelsalz durch Abzug der berechneten Menge Jodsilber bestimmt. Die Lösung enthielt in 10 ccm 0,0842 g *Ag*

oder 0,1831 g $AgJ = 0{,}078$ Mol AgJ,
und 3,253 „ $KJ = 1{,}96$ Mol KJ.

Die Elektrolyse des Salzes wurde zwischen Platinelektroden vorgenommen. Es ergab sich die Notwendigkeit, die Anodenkammer nach der Elektrolyse zur Entfernung aller zu untersuchenden Lösung mit Jodkalium auszuwaschen, da beim Verdünnen mit Wasser Jodsilber ausgefällt wurde.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

$KJ + AgJ.$

Spannung Volt	Voltameter g *Ag*	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an *Ag*		an der Anode zugew. g *Ag*
				vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse	
24	0,2412	30'	28,96 ccm	0,2438	0,2506	0,0068
10	0,1793	60'	29,03 „	0,2444	0,2488	0,0044
30	0,5379	100'	28,41 „	0,2392	0,2475	0,0083
30	0,5523	100'	29,96 „	0,2522	0,2602	0,0080

Diese Zahlen, die stets eine Zunahme und niemals eine Abnahme der Konzentration des Silbers an der Anode zeigen, beweisen, dass das Silber stets zur Anode gewandert sein

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 180 (1900).

muss, d. h. AgJ muss sich als Neutralteil mit dem Einzel-Ion J verbunden haben. Eine genaue Bestimmung der Ueberführungszahl lässt sich aus den gefundenen Zahlen nicht machen, denn die überführten Mengen Silber sind so gering, dass die Versuchsfehler bei der Berechnung zu sehr ins Gewicht fallen würden. Auch ist der Ueberschuss an Jodkalium gegenüber dem komplexen Salz zu gross, dessen Formel in wässeriger Lösung man nach Hellwig[1]) noch nicht einmal hat genau feststellen können.

Er giebt an, dass z. B. 1,937 Mol KJ 0,198 Mol AgJ lösen, und macht die Annahme, dass mehrere Salze nebeneinander in Lösung vorhanden sind, deren Zusammensetzung sich nicht mit Sicherheit ermitteln lässt.

Es wurde hier eine Lösung untersucht, die auf 1,96 Mol KJ 0,078 Mol AgJ enthielt. Bei der grossen Tendenz des Jodsilbers, Komplexe zu bilden, könnte das komplexe Anion mit weiteren Jod-Ionen zu einem mehrwertigen komplexen Anion zusammengetreten sein.

Die zur Ueberführungsbestimmung benutzte Lösung des Jodsilbers in Jodkalium hatte eine spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa = 1927 \cdot 10^{-4}.$$

Nach den Tabellen von Kohlrausch wurde dieselbe für reines KJ derselben Konzentration zu

$$\varkappa = 1959 \cdot 10^{-4}$$

berechnet.

Die geringe Herabminderung der Leitfähigkeit weist darauf hin, dass der Komplex annähernd so schnell wandert, wie das Jod-Ion.

Kaliumquecksilberjodid.

In viel erheblicherem Maasse als das Silberjodid ist das Mercurijodid in Jodkalium löslich. Dies rührt wohl wesentlich von der erheblich grösseren Wasserlöslichkeit des HgJ_2 als der des AgJ her, wodurch die aktive Masse des Neutralteils, und damit die Komplexbildung wächst.

Es wurde zunächst eine mit Jodquecksilber gesättigte Jodkaliumlösung untersucht.

Bei der Elektrolyse dieser Lösung zeigte sich, wie beim Kaliumsilberjodid, dass das Quecksilberjodid an der Anode ausfiel. Es musste deshalb wieder ein Ueberschuss an Jodkalium angewendet werden. Das Quecksilberjodid wurde durch Fällung mit Jodkalium aus einer Sublimatlösung dargestellt, ausgewaschen und in überschüssigem Jodkalium gelöst.

Der Quecksilbergehalt wurde bei allen Analysen elektro-analytisch aus cyankalischer Lösung bestimmt. Um den Jodkaliumgehalt festzustellen, wurde erst versucht, die Lösung einzudampfen und im Trockenschrank bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Das Quecksilberjodid verflüchtigte sich aber schon bei 110° sehr erheblich. Es wurde deshalb das Quecksilber mit chemisch reinem Zink ausgefällt und das Jod als Jodsilber nach Fällung mit Silbernitrat gewogen. Das Quecksilber musste vorher ausgefällt werden, weil in der quecksilberhaltigen Lösung durch Silbernitrat ein Gemisch von Jodsilber und Jodquecksilber ausfiel. Aus der gefundenen Menge Quecksilber und Jod wurde der Gehalt der Lösung an HgJ_2 und KJ berechnet.

10 ccm der Lösung enthielten: 0,4298 g Hg und 1,298 g KJ. Im Liter waren also 0,214 Mol HgJ_2 in 0,782 Mol KJ gelöst.

Die Ueberführungsbestimmungen wurden wieder zwischen Platinelektroden vorgenommen. Bei der Elektrolyse schied sich an der Kathode ausser dem Quecksilber Wasserstoff ab.

Die Anodenlösung wurde in ihrem unteren Teile wieder durch ausgeschiedenes Jod dunkelbraun gefärbt. Der Strom riss auch hier einen geringen Teil der dunkelgefärbten Lösung mit in die Höhe, doch wurde die Elektrolyse unterbrochen, ehe etwas von der Anodenlösung in den neutralen Teil gelangen konnte.

Aus den Analysen ergeben sich folgende Zahlen:

$KJ + HgJ_2$.

Spannung Volt	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an Hg vor der Elektrolyse	Gehalt an Hg nach der Elektrolyse	an der Anode zugew. g Hg
110	0,3800	50'	29,63 ccm	1,2733	1,3555	0,0822
—	0,3591	45'	29,27 „	1,2582	1,3519	0,0937
—	0,3902	45'	28,49 „	1,2247	1,3060	0,0813
—	0,3670	40'	30,67 „	1,3184	1,4162	0,0978
—	0,5057	60'	30,72 „	1,3203	1,4387	0,1184

Es zeigt sich in jedem Versuche ein beträchtlicher Zuwachs an Quecksilber an der Anode.

1) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 25, 180 (1900).

Die Lösung hatte eine Leitfähigkeit

$$\varkappa = 710 \cdot 10^{-4},$$

für das reine Jodkalium berechnet sich dieselbe zu $815 \cdot 10^{-4}$.

Macht man die Annahme, dass das in Lösung befindliche Jodquecksilberkalium die Formel $K_2 Hg J_4$ habe, und zieht man von der gefundenen Leitfähigkeit die Leitfähigkeit des überschüssigen Jodkaliums ab, so müsste sich die Leitfähigkeit des Komplexsalzes ergeben. Berechnet man mittels dieser nach dem Satz, dass sich der Strom im Verhältnis der Leitfähigkeiten der in der Lösung vorhandenen Salze verteilt, die Ueberführungszahl aus den oben angegebenen Analysen, so zeigt sich, dass dieselbe für das komplexe Anion bedeutend grösser ist, als für das Anion des reinen Jodkaliums, d. h. das komplexe Anion müsste schneller wandern als einfache Jod-Ionen. Auch für komplizierter zusammengesetzte Anionen, etwa $Hg J_5'''$, bleibt der Wert der Ueberführungszahl für den Komplex grösser, als für das Einzel-Ion. Wenn dies auch theoretisch nicht ausgeschlossen ist, so ist es doch aller Erfahrung nach so unwahrscheinlich, dass von einer Berechnung der Ueberführungszahl Abstand genommen wurde, zumal die Zahlen in jedem Fall die Bildung der komplexen Anionen erwiesen haben.

Ein noch schwächeres Ion als das Jod ist das Cyan. Für die geringe Ionisierungstendenz desselben sprechen die sehr geringe Löslichkeit der Schwermetallcyanide, die Nichtdissociation der Quecksilberverbindungen und der Blausäure. Das Bestreben der Cyanide, sich miteinander zu komplexen Salzen zu vereinigen, wird daher ausserordentlich gross sein. Ein Beweis dafür bietet sich in der grossen Löslichkeit der Cyanide der Schwermetalle in Cyankaliumlösungen. Wie stark bei einigen dieser Salze die Komplexbildung ist, zeigt die Aufhebung einiger Ionenreaktionen, die die Ionen des im Komplex befindlichen Metalles in freiem Zustande geben. Die beiden einfachen Salze sind in der Lösung in analytisch nachweisbaren Mengen nicht vorhanden. Die hervorstechendsten Vertreter dieser Salze sind die Doppelcyanide des Eisens, die zuerst quantitativ von Hittorf untersucht wurden, wodurch wohl überhaupt die Veranlassung zum Studium und zum Ausbau der Theorie der Doppelverbindungen gegeben wurde.

Kaliumquecksilbercyanid.

Als erste von den Cyandoppelverbindungen wurde das Quecksilbercyankalium untersucht. Das Quecksilbercyanid selbst, obgleich im Wasser ziemlich löslich, ist doch so wenig ionisiert, dass eine Dissociation durch Leitfähigkeit und Gefrierpunkterniedrigung nicht mehr nachweisbar ist; es wird deshalb auch leicht in eine komplexe Verbindung als Neutralteil eintreten.

Das zur Untersuchung verwendete Salz war ein Kahlbaumsches Präparat $K_2 Hg(CN_4)$.

Es wurde bis zur Sättigung in Wasser aufgelöst. Der Quecksilbergehalt der Lösung wurde in der cyankalischen Lösung auf elektroanalytischem Wege festgestellt. Die Lösung enthielt in 10 ccm 1,6230 g Hg oder 0,810 Mol $K_2 Hg(CN)_4$ im Liter.

Bei der Elektrolyse ergab sich, dass sowohl an Pt- wie Hg-Elektroden starke Paracyanbildung an der Anode auftrat. Das Quecksilber wurde also, wie sich auch aus den Analysen ergab, nicht quantitativ nach dem Faradayschen Gesetz anodisch gelöst. Es wurde nun eine Anode aus Silberdraht angewendet und die Annahme gemacht, dass, da keine Paracyanbildung und keine Gasentwicklung bemerkbar war, sich dieselbe Silbermenge aufgelöst hatte, wie im Voltameter niedergeschlagen wurde. Quecksilber und Silber wurden zusammen ausgefällt. Eine Trennung auf elektroanalytischem Wege lässt sich bei den naheliegenden Zersetzungsspannungen nicht erreichen. Bei der Elektroanalyse wurde nicht die gesamte Anodenlösung analysiert, sondern nur 10 ccm. Die Gesamtanodenlösung enthielt über 4 g Quecksilber, und solche Mengen lassen sich quantitativ schwer verarbeiten. Aus der in 10 ccm gefundenen Quecksilbermenge wurde dann der Gesamtgehalt der Lösung an Quecksilber berechnet.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Spannung Volt	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an Hg		$n_{Hg(CN)_4}$
				vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse	
50	0,5061	75'	25,55	4,1462	4,3120	0,35
—	0,7242	120'	25,84	4,1933	4,4160	0,33
—	0,5518	90'	23,66	3,8400	4,0150	0,34
—	0,4654	90'	24,30	3,9433	4,0918	0,34

Die Ueberführungszahl für das Anion $Hg(CN)_4$ ist also im Mittel 0,34.

Die Leitfähigkeitsmessung ergab

$$\varkappa = 1226 \cdot 10^{-4},$$

für KCN derselben Konzentration beträgt dieselbe nach Kohlrausch und Holborn

$$\varkappa = 1590 \cdot 10^{-4}.$$

Kaliumzinkcyanid.

Bei der Elektrolyse des Zinkcyankaliums, das nun untersucht wurde, zeigte sich, wenn das reine Doppelsalz benutzt wurde, wieder eine Abscheidung von Zinkcyanid an der Anode. Das abgeschiedene Cyanzink haftete so fest auf der Elektrode, dass bald eine Stromunterbrechung eintrat. Es musste deshalb wieder mit einem Ueberschuss von Cyankalium gearbeitet werden. Ein von Kahlbaum bezogenes Kaliumzinkcyanidpräparat wurde in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Cyankalium versetzt. Der Zinkgehalt wurde elektroanalytisch aus der cyankalischen Lösung bestimmt. Die Lösung enthielt im Mittel in 10 ccm 0,1838 g Zn oder 0,281 Mol $K_2Zn(CN)_4$ im Liter. Der Cyankaliumgehalt wurde bestimmt, indem 10 ccm der Lösung im Trockenschrank bei 120° eingedampft wurden und von der gefundenen Menge Salz die aus dem Zink berechnete Menge Kaliumzinkcyanid abgezogen wurde. Die Analysen ergaben im Mittel 0,5254 g überschüssigen KCN in 10 ccm oder 0,806 Mol im Liter.

Als Anode wurde bei der Elektrolyse ein Platinblech benutzt; allerdings trat dabei eine starke Paracyanbildung auf, welche die Lösung um die Anode dunkelbraun färbte. Eine Zinkanode zu verwenden, war nicht angängig, da sich Zn auch ohne Strom in Cyankalium löst. Auch wurde versucht, eine Silberanode anzuwenden. Das Zn schied sich aber aus der Lösung, aus der das Silber mit Salzsäure gefällt war, bei der Elektrolyse sehr schlecht ab, so dass von einer Verwendung einer Silberanode abgesehen wurde.

Die erhaltenen Zahlen sind:

Spannung Volt	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an Zn vor der Elektrolyse	Gehalt an Zn nach der Elektrolyse	an der Anode zugew. g Zn
60	0,4289	60′	25,05	0,4604	0,4877	0,0273
—	0,4196	60′	26,31	0,4836	0,5125	0,0289
—	0,3873	60′	24,02	0,4416	0,4640	0,0224

Auch hier ist wegen des Ueberschusses an Cyankalium eine Berechnung der Ueberführungszahl nicht möglich, die anionisch-komplexe Natur des Salzes geht aber deutlich aus der jedesmaligen Erhöhung der Zinkkonzentration an der Anode hervor.

Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung betrug

$$\varkappa = 1125 \cdot 10^{-4}.$$

Für das reine Doppelsalz $K_2Zn(CN)_4$ beträgt sie in der angewendeten Konzentration

$$\varkappa = 537 \cdot 10^{-4}.$$

Auch hier findet eine Erniedrigung der Leitfähigkeit gegenüber reinem Cyankalium statt, dessen Leitvermögen sich zu $\varkappa = 580 \cdot 10^{-4}$ berechnet.

Kaliumcadmiumcyanid.

Das dem Zink so nahe verwandte Cadmium bildet gleichfalls mit Cyankalium ein komplexes Salz, das auch in der analytischen Chemie eine gewisse Rolle spielt.

Die Lösung des Doppelsalzes wurde hergestellt, indem Kahlbaumsche Präparate von Cadmiumcyanid und reinem Kaliumcyanid abgewogen wurden im Verhältnis von $Cd(CN)_2$ zu $2\,KCN$ und so lange Wasser zugegeben wurde, bis die gesamte Substanz in Lösung gegangen war, so dass eine konzentrierte Lösung des Komplexsalzes erhalten wurde. Zur Analyse der Lösung wurde das Cadmium aus der cyankalischen Lösung elektrolytisch ausgefällt. Die Lösung enthielt in 10 ccm 0,8655 g Cd oder im Liter 0,772 Mol $Cd(CN)_2\,2\,KCN$.

Als Anode wurde bei der Elektrolyse eine Platinelektrode verwendet, es fand nur eine sehr geringe Paracyanbildung statt, die sich in einer schwachen Gelbfärbung der Lösung in der Nähe der Elektrode äusserte.

Es war zuerst versucht worden, eine Silberanode zu benutzen, es schied sich aber an der Anode ein Niederschlag ab, der auf seine Natur nicht untersucht wurde. An der Kathode wurde Cd und H entladen.

Bei der Analyse wurden nur 10 ccm der Gesamtanodenlösung analysiert, da der Cadmiumgehalt zu gross war, und sich das Cd infolgedessen zuletzt schwammig abschied. Aus der in 10 ccm gefundenen Cadmiummenge wurde der Gehalt der gesamten Anodenlösung berechnet. Nur in dem ersten der angeführten Versuche



wurde die ganze Anodenlösung analysiert, das Cd hatte sich hier trotz der grossen Menge glatt abgeschieden.

Die Resultate sind folgende:

$$2\,KCN + Cd\,(CN)_2$$

Spannung Volt	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an Cd vor der Elektrolyse	Gehalt an Cd nach der Elektrolyse	$n_{Cd(CN)_4}$
60	0,4607	60'	27,41	2,3739	2,4515	0,32
—	0,4664	60'	28,51	2,4746	2,5418	0,28
—	0,4310	60'	27,02	2,3385	2,4047	0,29
—	0,4276	60'	27,62	2,3903	2,4554	0,29
— [1]	0,3976	—	28,24	2,4444	2,5091	0,31

Die Ueberführungszahl für das Anion $Cd\,(CN)_4$ beträgt danach im Mittel 0,29.

Das Doppelsalz hatte eine Leitfähigkeit $\varkappa = 1183 \cdot 10^{-4}$.

Hittorf fand die Ueberführungszahl des reinen Cyankaliums zu ungefähr 0,46. Die Ueberführungszahlen für das Kaliumquecksilbercyanid und das Kaliumcadmiumcyanid zeigen im Vergleich mit dieser Zahl eine bedeutende Herabminderung der Wanderungsgeschwindigkeit des komplexen Anions.

Während bei der Einwirkung von Säuren auf Cyankalium sofort eine heftige Blausäure-Entwicklung auftritt, zeigen die untersuchten Doppelcyanide mit Säuren nur eine ganz schwache Entwicklung von Gasblasen, die erst beim Erwärmen etwas kräftiger wird, ein Beweis, dass nur wenig freie Cyanionen vorhanden und die meisten im Komplex gebunden sind.

Die letzten Untersuchungen galten den Doppeloxalaten des Eisens.

Kaliumferrooxalat.

Dieses Salz unterscheidet sich schon durch seine Farbe von den einfachen Ferrosalzen. Während die letzteren grün gefärbte Lösungen geben, zeigt das Kaliumferrooxalat eine dunkelrote Farbe.

Das Salz war durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrooxalat in konzentrierter heisser Kaliumoxalatlösung hergestellt worden. Bei der Elektrolyse schied sich an der Anode Ferrooxalat ab, die Lösung wurde deshalb an der Anode mit Kaliumoxalatlösung überschichtet. Eine genaue Bestimmung der Ueberführungszahl wurde nicht erreicht, da bei dem ausserordentlichen Oxydationsbestreben des Salzes sich bald ein Teil in das Ferrisalz umwandelte, das dann auskrystallisierte.

Es zeigte sich bei der Elektrolyse jedoch stets eine, wenn auch geringe Zunahme an Fe an der Anode. Eine allerdings schwache Komplexbildung darf dadurch als erwiesen betrachtet werden.

Kaliumferrioxalat.

Das Kaliumferrioxalat weist ebenfalls durch sein Aeusseres auf eine Komplexbildung hin. Während die einfachen Ferrisalze eine braune Lösung geben, hat das Kaliumferrioxalat in festem, wie in gelöstem Zustande eine smaragdgrüne Farbe. Auch das für Ferrisalze so äusserst empfindliche Reagens, das Rhodankalium, bringt im Moment des Zusammengiessens der Lösungen keine Rotfärbung hervor. Die rote Farbe tritt erst einige Zeit später auf und ist dann auch immer noch sehr schwach und tritt völlig gegen die grüne Färbung der Lösung zurück.

Theoretische Betrachtungen lassen eine grössere Tendenz des Ferrisalzes zur Komplexbildung erwarten, als sie das Ferrosalz zeigt. Ein mit mehr Ladungen versehenes Ion ist eher geneigt, dieselben abzugeben und in den undissociierten Zustand überzugehen, als ein solches mit weniger Ladungen [1]).

Die Ionisierungstendenz der mehrwertigen Ionen ist deshalb auch geringer als die der Ionen derselben Art mit weniger Valenzen.

Auf die Komplexität des Kaliumferrioxalats hat schon Rosenheim [2]) durch Messung der Leitfähigkeiten in verdünnten Lösungen geschlossen.

Es wurde eine konzentrierte Lösung eines Schuchardtschen Präparates untersucht. Die Analyse des Eisens geschah auf elektroanalytischem Wege in der Oxalatlösung. Im Mittel enthielt die Lösung in 10 ccm 0,1145 g Fe oder 0,408 Mol $K_3Fe\,(C_2O_4)_3 + 3\,H_2O$ im Liter. Als Elektroden wurden Platinbleche verwendet.

Die erhaltenen Zahlen sind:

---

1) Bei dem letzten Versuche war infolge des kalten Bades (12°) etwas Salz im Ueberführungsapparat auskrystallisiert.

1) Siehe Abegg und Bodländer, l. c.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **11**, 240.

$K_3Fe(C_2O_4)_3$

Spannung Volt	Voltameter g Ag	Dauer	Volum der Anodenlösung	Gehalt an Fe vor der Elektrolyse	Gehalt an Fe nach der Elektrolyse	$n\ Fe(C_2O_4)_3$
110	0,5109	120'	26.19	0,2999	0.3357	0.41
—	0.3745	90'	26.88	0.3078	0.3354	0.43
—	0.3774	90'	26.31	0.3013	0.3287	0,42
—	0,4105	90'	26.91	0,3081	0.3389	0.43
—	0,4105	90'	25.40	0,2908	0,3230	0.45

Die Ueberführungszahl für das Anion $Fe(C_2O_4)_3'''$ beträgt demnach im Mittel 0,43.

Hittorf fand die Ueberführungszahl für reines Kaliumoxalat zu 0,44. Es würde sich hier also nur eine geringe Herabsetzung der Wanderungsgeschwindigkeit ergeben.

Das Salz hatte in der untersuchten Konzentration eine Leitfähigkeit

$$\varkappa = 379 \cdot 10^{-4}.$$

Kaliumoxalat derselben Konzentration hatte nach Kohlrausch und Holborn eine solche von

$$\varkappa = 480 \cdot 10^{-4}.$$

Resultate.

Die obigen Ueberführungsbestimmungen zeigen, dass in den Salzen: Kaliumkupfersulfat, Kaliumsilberjodid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumquecksilbercyanid, Kaliumzinkcyanid, Kaliumcadmiumcyanid, Kaliumferrooxalat und Kaliumferrioxalat das edlere Metall zur Anode wandert; es ist also in allen diesen Salzen ein Bestandteil eines anionischen Komplexes.

Die Verminderung der Leitfähigkeit lässt gleichfalls auf Komplexbildung schliessen, denn das Leitvermögen von Salzgemischen, deren Komponenten unverändert nebeneinander bestehen, setzt sich nahezu additiv aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Salze zusammen.

Breslau, Physik.-chem. Abteilg. d. Chem. Univ.-Laboratoriums.

(Eingegangen: 3. August.)

REPERTORIUM.

METALLE.

Neue Methode zur Gewinnung geschmolzenen Niobiums aus Niobit. H. Moissan. Comptes rendus 133, 20—25 (1901). Niob ist bisher nur in Pulverform, oder als Niobwasserstoff- oder Niobaluminiumlegierung erhalten worden. Verf. schmolz ein amerikanisches Nioberz (83,2 % Niobsäure und Tantalsäure, 7,6 % Eisen, 3,8 % Mangan, etwas Silicium), nachdem die siliciumreichen Stücke herausgesucht waren, mit Zuckerkohle 7 bis 8 Minuten mit 1000 Amp. und 50 Volt im elektrischen Ofen zusammen. Mangan und das meiste Eisen und Silicium verflüchtigte sich. Es wurde eine graue Schmelze von krystallinischem Bruch erhalten, welche alles Niob und Tantal und 2,2 bis 2,3 Kohle (kein Graphit) enthielt. Die Legierung wurde zerkleinert, mit Flusssäure und wenig Salpetersäure gelöst, filtriert, und mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium behandelt, um unlösliches Fluortantalat und lösliches Fluoroxyniobat zu bilden. Das abfiltrierte Fluoroxyniobat wird mit Ammoniumsulfohydrat von Eisen befreit und zu Niobsäure calciniert, die vollständig weiss erhalten wurde.

Die nunmehr reine Niobsäure wurde gemäss der Gleichung

$$Nb_2O_5 + 5\,C = 2\,Nb + 5\,CO$$

im Verhältnis 82 : 18 mit Zuckerkohle und etwas Terpentin in Briketts geschlagen und im Kohletiegel drei Minuten mit 600 Amp. und 50 Volt erwärmt. Die Reaktion ist sehr heftig und ergiebt einen Regulus von metallischem Niob, den man bei Abwesenheit von Stickstoff erkalten lässt.

Eigenschaften. Etwas härter als Quarz, im Knallgasgebläse unschmelzbar, so dass der Schmelzpunkt über 1800° liegt. In Fluor wird es zu flüchtigem Fluorid, von Chlor bei 205° zu flüchtigem Chlorid oxydiert, Brom liefert bei etwas höherer Temperatur Bromid, Jod greift es bei Gasschmelzhitze nicht an. Niobpulver entzündet sich in Sauerstoff bei 400°. Schwefeldampf greift es bei 600° nur oberflächlich an, Tellur und Selen sind wirkungslos. Mit Stickstoff ergiebt es bei 1200° Niobnitrid. Es legiert sich nicht mit Natrium, Kalium, Zink, wenig mit Eisen. Ammoniak wird durch glühendes Niob in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt, ohne dass sich das Metall verändert. Eine Reihe weiterer chemischer Eigenschaften werden mitgeteilt. So sind HCl, HNO_3, H_2SO_4, Königswasser gänzlich, HF fast unwirksam gegen den Regulus, während $HF + HNO_3$ ihn leicht angreift. Der Regulus enthielt 2,3 bis 3,4 % Kohle. — Nach seinem chemischen Verhalten reiht sich das Niobium dem Bor und Silicium an. H. D.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Während das D. R.-P. Nr. 115517 von E. Merck die elektrolytische Reduktion des Tropinons zu Tropin und ψ-Tropin beschreibt,



bezieht sich das D. R.-P. Nr. 118607 (1900) derselben Firma auf den umgekehrten Vorgang, **die elektrochemische Oxydation des Tropins und Pseudotropins zu Tropinon:**

$$CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH(OH) \\ CH_2 - N(CH_3) \end{array} \right\rangle CH + O =$$

$$= H_2O + CH \left\langle \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CO \\ CH_2 - N(CH_3) \end{array} \right\rangle CH.$$

Unter Anwendung von Bleielektroden und eines Diaphragmas soll in alkalischer wie in saurer Lösung bei niederer Temperatur eine hohe Ausbeute erzielt werden, so dass die anodische Oxydation mit Vorteil die in den D. R.-P. Nr. 89597, 117630, 117628, 117629 angegebenen Oxydationsmittel Chromsäure, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat und Bleisuperoxyd ersetzen kann. E.

E. Votoček hat gemeinsam mit J. Sebor seine Untersuchungen **über die elektrolytische Modifikation der Sandmeyer-Gattermannschen Methode,** worüber er bereits in dieser Zeitschr. **6**, 43 (1899) berichtet, fortgesetzt. Die Ersetzung der diazotierten Amidogruppe durch Chlor oder Brom gelingt sehr gut bei Nitroaminen, wenn man die Diazosalze zwischen Kupferelektroden elektrolysiert. Die Substitution der Amidogruppe durch Fluor liess sich dagegen auf diesem Wege nicht erreichen. Auch die Einführung von Chlor oder Brom für die Amidogruppe im α-Naphthylamin, *p*-Amiphenol und Phenylendiamin macht Schwierigkeiten. (Nach einem Referat des czechischen Originals in Chem.-Ztg. Rep. **25**, 190 [1901].) E.

Ueber die **Einwirkung des Ozons auf Schwefel und schwefelhaltige Stoffe** berichtet Th. Weyl in der Chem.-Ztg. **25**, 292 (1901). Wenn durch kochendes Wasser, worin Schwefel aufgeschlämmt ist, ozonisierte Luft geleitet wird, so bildet sich Schwefelsäure; das nämliche ist der Fall in einer Lösung von Rhodankalium; Abscheidung von Schwefel findet nicht statt.

Thiophen, in Eisessig gelöst, wird durch Ozon nicht merklich verändert; ebenso Phenylsenföl.

Wässerige Lösungen von Thioharnstoff scheiden in der Kälte langsam, in der Wärme rasch Schwefel aus unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure; ebenso verhält sich Diphenylthioharnstoff in Eisessig gelöst. E.

Der Inhalt des Engl. Pat. Nr. 3313 (1901) der Société Mangano-Electrique pour la Purification des Eaux et des Boissons deckt sich im wesentlichen mit den beiden D. R.-P. Nr. 116693 (1900) und Nr. 118048 (1900) von Lavollay und Bourgoin, über welche bereits berichtet ist (diese Zeitschrift **7**, 593). E.

NEUE BÜCHER.

Handbuch der Elektrotechnik. IV. Band: Ein- und Mehrphasen-Wechselstrom-Erzeuger. Von Dr. F. Niethammer. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. 1900. XV und 328 Seiten, 656 Abbildungen. Preis gebunden 18 Mk.

Als ersterschienener Band des grossen Handbuches liegt der über die Wechselstromerzeuger vor. Obwohl gerade dieses Thema den wesentlich auf Gleichstrom angewiesenen Elektrochemiker nicht so interessieren wird, wie die meisten anderen, so gehört doch dieses Gebiet anderseits zu den die elektrische Welt besonders bewegenden. Soweit der Referent ein Urteil abzugeben in der Lage ist, darf er dem Werke nur die beste Empfehlung geben; die vorzügliche Figurenausstattung und namentlich die reichliche Beigabe von Kurvendiagrammen kommen der Textdarstellung in bester Weise zu Hilfe. Die einzelnen Kapitel behandeln: Geschichtliche Entwicklung; Wechselspannung und Wechselstromwicklungen; die belastete Wechselstrommaschine; magnetische Verhältnisse und Felderregung; Effektverluste und Erwärmung; Antrieb und Schaltung; Induktionsgenerator; mechanischer Aufbau; Beschreibung moderner Typen. Namentlich die beiden letzten Kapitel sind durch Figuren und Tafeln in hervorragender Weise illustriert. Da die gute Auswahl der Figuren in einem solchen Werke zweifellos etwas sehr Wesentliches ist, so soll damit auch mehr als eine rein äusserliche Anerkennung ausgesprochen sein. R. A.

Faraday und die englische Schule der Elektriker. Vortrag in der Berliner Urania von Prof. Dr. Silvanus P. Thompson. 43 Seiten. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1901. Preis 1,50 Mk.

In sehr anregender Weise wird eine kurze Beschreibung des Lebens und der Forschungsart Faradays von einem der berufensten seiner Landsleute gegeben und gezeigt, wie die eigenartige Denkweise des grossen Experimentators bei dem Ausbau seiner Entdeckungen die englischen Physiker und Elektrotechniker zu ihren Erfolgen geführt hat. Die lebendige Darstellung wird jedem Leser den Gegenstand lieb machen und über manche etwas ausländische Ausdrucksweise gern hinwegsehen lassen. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

In dem Berichte über die Hauptversammlung zu Freiburg ist der Kassenbericht auf Seite 665, Spalte 1, Zeile 5 v. u. (Heft 48) nicht zum Abdruck gelangt. Er lautet:

Auf der Hauptversammlung in Zürich im August vergangenen Jahres habe ich sowohl über das Jahr 1898/99, wie auch über 1899/1900 Rechnung abgelegt, und da das laufende Geschäftsjahr erst am 30. Juni cr. sein Ende erreicht, so kann ich einstweilen nur über den bisherigen Gang desselben berichten.

In den ordentlichen Einnahmen und Ausgaben sind dem Voranschlag gegenüber wesentliche Abweichungen nicht zu verzeichnen, nur ist der als Geschenk für das Hofmann-Haus vorgesehene Betrag bei weitem nicht gebraucht worden, an Stelle der veranschlagten 1500 Mk. wurden nur wenig über 800 Mk. hierfür verausgabt. Dagegen veranlasste der Beschluss der Generalversammlung vom 15. Dezember 1900, die Beteiligung an der Zeitschrift betreffend, vielfache Aenderungen des Voranschlages. Zunächst wurden durch die Vorarbeiten die Ausgaben für Drucksachen, welche mit 400 Mk. veranschlagt waren, fast verdoppelt.

Für die Beteiligung an der Zeitschrift sind erforderlich 15000 Mk., da aber das Vereinsvermögen am Schlusse des letzten Rechnungsjahres nur 7668,18 Mk. betrug, so war noch eine erhebliche Summe aufzubringen. Dieser Fehlbetrag ist dank der Freigebigkeit einer kleinen Anzahl von Mitgliedern nunmehr auch gedeckt. Im ganzen wurden zwecks Erwerbung eines Anteils (50%) der Zeitschrift 8225 Mk. zur Verfügung gestellt und hierauf bereits 5400 Mk. unserer Kasse zugeführt. Der Rest von 2825 Mk. wird in mehreren Jahresraten eingehen. Als erste Zahlung für die Zeitschrift waren am 1. Januar 1901: 7500 Mk. zu entrichten. Diese Zahlung haben wir geleistet, nun verbleiben noch drei Raten von je 2500 Mk., zahlbar je am 1. Januar 1902, 1903 und 1904. Auch hierfür sind wir gedeckt, denn wir besassen zu Beginn dieses Geschäftsjahres, wie oben angegeben, 7668,18 Mk., dazu freiwillige Beiträge 8225 Mk., zusammen ca. 15900 Mk. Unser Vermögen ist aber hiermit bis auf die kleine Summe von ca. 900 Mk. zusammengeschrumpft. Dagegen bedeutet die Beteiligung an der Zeitschrift für uns nicht nur ein Objekt von bedeutendem idealen Wert, sondern verspricht auch eine nicht zu unterschätzende Einnahmequelle zu werden.

Der Voranschlag für das Geschäftsjahr vom 1. Juli 1901 bis 30. Juni 1902 stellt sich wie folgt:

Einnahmen.

Beiträge, 650 à 15 Mk.	9750 Mk.
Eintrittsgelder, 50 à 5 Mk.	250 „
Zinsen	400 „
Gewinnanteil an der Zeitschrift	500 „
Freiwillige Beiträge zum Ankauf der Zeitschrift	1285 „
	12185 Mk.

Ausgaben.

Bureaukosten	2000 Mk.
Drucksachen	400 „
Internationaler Kongress, I. Rate	500 „
661 Exemplare der Zeitschrift, à 9 Mk.	5949 „
Zweite Ratenzahlung für die Zeitschrift	2500 „
Ueberschuss	836 „
	12185 Mk.

Die Exemplare der Zeitschrift stellen sich um elf Stück höher wie die Anzahl der Beiträge, da wir sechs Ehren- und fünf lebenslängliche Mitglieder haben.

Der Voranschlag stellt einen nicht unerheblichen Ueberschuss in Aussicht, indessen ist zu bedenken, dass das Ergebnis der Zeitschrift hierbei mitspricht und dass dasselbe in den ersten Jahren möglicherweise hinter den Erwartungen zurückbleiben kann.

Auf Seite 665 ist ferner in Spalte 2, Zeile 10 v. o. nach dem Worte „Generalversammlung" hinzuzufügen:

Wir erbitten aber Ihre Zustimmung, einen Zuschuss von 1000 Mk. aus den Erträgnissen der Zeitschrift für dieses Jahr aufzuwenden, vorausgesetzt, dass die Verlagsbuchhandlung zu Gleichem bereit ist. In dem Voranschlag ist hierauf bei dem mutmaasslichen Erträgnis der Zeitschrift schon Rücksicht genommen.

Cassel, 13. April 1901. Dr. Marquart.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 63. 12. September 1901. VII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN IN DER ALKALI- UND CHLOR-INDUSTRIE.

Kershaw erinnert in einer lesenswerten Abhandlung [1]) über den „Fortschritt der Elektrochemie und Elektrometallurgie im Jahre 1900" daran, dass ein Verfahren der elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösungen und der Erzeugung von Hypochlorit und Chlorat bereits 1851 Charles Watt [2]) patentiert worden ist. Borchers hat in seiner Elektrometallurgie [3]) den zweiten Teil dieser Patentschrift angeführt, in welchem die Zersetzung von geschmolzenem Kochsalz beschrieben wird. In Rücksicht auf die geschichtlichen Mitteilungen Wintelers [4]) wird auch ein Auszug aus dem sonstigen Inhalte des merkwürdigen und für die Geschichte der technischen Elektrochemie bedeutungsvollen Patentes willkommen sein.

„Mein Verfahren betrifft die **Zerlegung von Salzen und anderen Verbindungen** und die Trennung und Reinigung von Metallen mit Hilfe der zersetzenden Kraft der Elektrizität." Der erste Teil der Erfindung besteht darin, durch den elektrischen Strom eine konzentrierte Salzlösung in einem durch poröse Diaphragmen *DD* unterteilten geschlossenen Gefässe (Fig. 300) zu zerlegen, wobei zur Erleichterung der Zersetzung, die durch sechs konstante, in Serie geschaltete Daniell-Elemente hervorgerufen wird [5]), der Inhalt des Gefässes durch einen Dampfmantel *A* so erhitzt wird, dass die Temperatur nicht unter 50^0 C. sinkt. Das Gefäss besteht vorteilhaft aus Holz, welches mit irgend einem gegen die Lösung beständigen Material belegt ist. *FF* sind Gasabzugsröhren im Deckel, *G* ein Thermometer, *H* ein Wasserstandszeiger. Während der Elektrolyse verändert sich das spezifische Gewicht der Lösungen. Um die dann vergrösserte Gefahr einer Vermischung der Lösungen durch die Diaphragmen hindurch zu umgehen, wird zeitweise eine, der zersetzten entsprechende, frische Salzmenge hinzugegeben. Findet man, falls Chloride elektrolysiert werden, dass dem Chlor Sauerstoff beigemengt ist, so ist das als Beweis dafür anzusehen, dass der Strom auf die entstandene Alkalilösung, statt auf die Salzlösung eingewirkt hat; bei genügender Konzentration der Salzlösung tritt dieser Fall jedoch nicht ein.

Soll Soda gewonnen werden, so wird während der Elektrolyse Kohlensäure in die Kathodenflüssigkeit eingeleitet. — Sobald der grösste Teil der ursprünglichen Salzlösung zersetzt ist, wird der Strom unterbrochen und die alkalische Kathodenlösung abgezogen. Die Anodenflüssigkeit dient zur Bereitung von frischem Elektrolyt, wenn dieser ein Chlorid war, war er ein Sulfat oder Nitrat, so wird sie konzentriert, bezw. destilliert. Legt man nur auf die Ge-

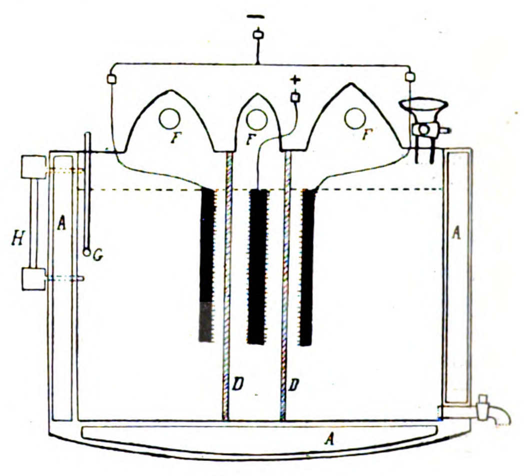


Fig. 300.

winnung des kathodischen Produktes Wert, so kann man die sonst nötige elektrische Energie durch Verwendung einer Zink-, Eisen- oder anderen Metallanode reduzieren, welche sich mit dem Anion verbindet. Das in Lösung gegangene Metall kann durch bekannte chemische oder die im gleichen Patente beschriebenen elektrolytischen Verfahren wieder gewonnen werden. Zur Erzeugung von Chlor empfiehlt es sich, Salzsäure oder eine mit nicht weniger als $10^0/_0$ H_2SO_4 angesäuerte Chloralkalilösung zu zersetzen; in letzterem Falle wird erheblich weniger elektrische Energie als bei der Zersetzung reiner Salzlösung gebraucht. Neben Chlor kann der Wasserstoff aufgefangen werden, eventuell auch der Sauerstoff, welcher bei der Elektrolyse von Nitraten oder Sulfaten an unveränderlichen Anoden auftritt.

Der dritte Teil der Erfindung besteht in der Verwandlung der Chloride der Alkalien und der alkalischen Erden in ihre Hypochlorite und Chlorate.

1) The Electrician **46**, 388 und 428 (1901).
2) Engl. Pat. Nr. 13755 vom 25. September 1851.
3) Zweite Auflage, S. 41.
4) Diese Zeitschrift **5**, 50.
5) Watt giebt später ausdrücklich an, dass man bei Verwendung grösserer elektromotorischer Kräfte selbstverständlich mehrere Zellen in Serie schalten kann.

Chloratdarstellung. Eine heisse und fast gesättigte Lösung wird vorteilhaft unter Beigabe von etwa 10% freiem Alkali in einem Apparate nach Fig. 301 zersetzt. Die beiden Elektroden E_1 und E_2 sind ohne Zwischenschaltung eines Diaphragmas, die Anode zu unterst, angebracht. Die Elektrolyse wird beendet, wenn $^1/_2$ bis $^2/_3$ des Ausgangsmaterials umgewandelt sind. Der Prozess verläuft so, dass sich zuerst Hypochlorit, und aus diesem in der Wärme zum Teil Chlorat neu, zum Teil Chlorid zurückbildet, das wieder in Hypochlorit übergeführt wird u. s. w. — Nach dem Auskrystallisieren des Chlorates wandert die Mutterlauge in den Betrieb zurück.

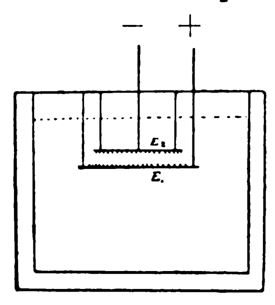


Fig. 301.

Hypochloritdarstellung. Man elektrolysiert bei einer 40 bis 50° C. nicht übersteigenden Temperatur (da höhere Temperatur die Chloratbildung begünstigt), bis die gewünschte Menge wirksamen Chlors gebildet ist. Nach dem Bleichen wird die Lauge durch erneute Elektrolyse regeneriert.

Dann folgt die Beschreibung mehrerer Methoden der elektrolytischen Metallraffination, die an geeigneter Stelle nachgeholt werden wird. — Als unangreifbare Elektroden verwendet Watt Kohlenstäbe, die aus Lampenruss, Teer und Sirup, mit möglichster Ausschliessung aller Aschebestandteile, geformt, gepresst und geglüht werden. In der Darstellung dieser hat Watt aber Vorgänger[1]).

Hypochlorit. Paul Schoop beginnt sein Patent: **„Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten“**[2]) mit einem ungerechtfertigten Angriffe gegen seine Vorgänger auf dem Gebiete der Hypochloriterzeugung. Die bisher bekannt gewordenen Apparate haben nach seinem Urteil keine grössere praktische Verwendung gefunden. „Zum Teil liegt die Ursache davon in dem grossen elektrischen Widerstande der verwandten schwachen Salzlösungen, welcher bewirkt, dass ein zu grosser Prozentsatz der aufgewandten Energie nutzlos in Wärme übergeht, zum Teil auch darin, dass die brauchbaren Elektrodenmaterialien, Platin und dessen Legierungen, oder Graphitkohle sehr kostspielig sind.“ — Wir würden, namentlich in Anbetracht der unerheblichen Bedeutung des Verfahrens, keine Veranlassung genommen haben, dieses Konkurrenzmanövers Erwähnung zu thun, wenn Schoop nicht auch bei anderer Gelegenheit in analoger Weise verfahren wäre. Man findet in manchen seiner Publikationen unsachliche Angriffe, die um so weniger angebracht sind, als sie vom Kundigen zwar sofort richtig eingeschätzt werden, aber in einer Form vorgebracht sind, dass sie dem Leser, der sich unterrichten will, als der Ausfluss einer sachlichen Kritik erscheinen können, für welche Schoop schon

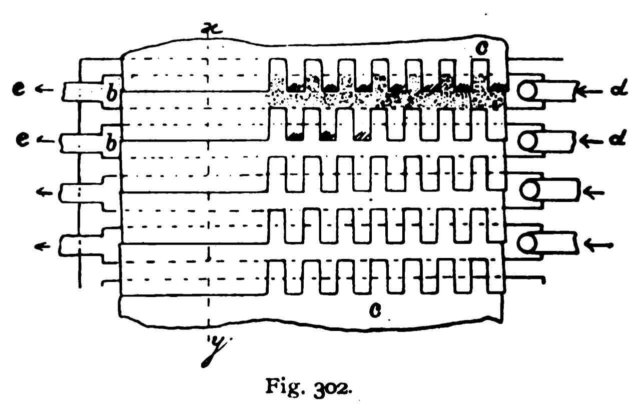
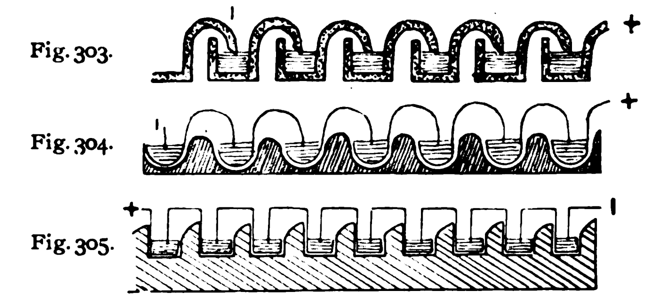


Fig. 302.

auf Grund seiner theoretischen Anschauungen[1]) nicht der rechte Mann ist. Wer mit solchen Waffen kämpft, muss es sich gefallen lassen, hierfür einmal getadelt zu werden.

Fig. 302 zeigt die Oberansicht, Fig. 303, 304 und 305 Querschnitte nach der Vertikalebene xy durch einige Schoopsche Apparate.



Eine Grundplatte aus geeignetem Material (Glas u. s. w.) enthält eine Anzahl parallel zu einander verlaufender, mit der Lösung eines Alkali- oder Erdalkalichlorides gefüllter Rinnen b, welche als Unterlage für die darin ruhenden, auf einer Seite gezackten (Fig. 306) Platinkörper c von **Z**- oder **S**-förmigem Querschnitte dienen (Fig. 304 und 305), wobei deren unterer voller Teil[2]) von der Salzlösung bedeckt wird, während der obere gezackte Teil[3]) frei in die Luft ragt und mit dem senkrecht abwärts steigenden gezackten Ende in die Flüssigkeit

1) Vergl. Zellner, diese Zeitschrift **7**, 517.

2) D. R.-P. Nr. 118450 vom 18. Juli 1899; Amerik. Patent Nr. 657012.

1) Diese Zeitschr. **7**, 780.

2) In der Fig. 302 punktiert gezeichnet.

3) In der Fig. 302 schraffiert gezeichnet.



der nächsten Zelle eintaucht. (Werden Kohlenelektroden verwandt, so können diese gleichzeitig als Rinnen dienen [Fig. 303].) Die beiden äussersten Platinkörper der ersten und letzten Rinne werden an die Pole einer Stromquelle angeschlossen, so dass jeder Platinkörper mit seinem unteren Teile in der einen Rinne als Anode, mit seinem oberen in der benachbarten Rinne als Kathode wirkt. Sobald der gewünschte Grad der elektrolytischen Zersetzung erreicht ist, wird die Flüssigkeit abgelassen und durch frische Lösung ersetzt. Bequemer ist es, die

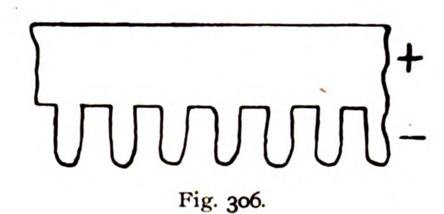


Fig. 306.

Salzlösung an einem Ende jeder Rinne (bei *d*) während der Elektrolyse beständig zu-, am anderen Ende (bei *e*) ablaufen zu lassen. Die zackenförmige Gestalt der Kathoden soll den sich entwickelnden Gasen freieren Abzug gewähren, und durch richtige Einstellung der Flüssigkeits-Oberfläche in den Rinnen kann der Widerstand des Apparates leicht geregelt

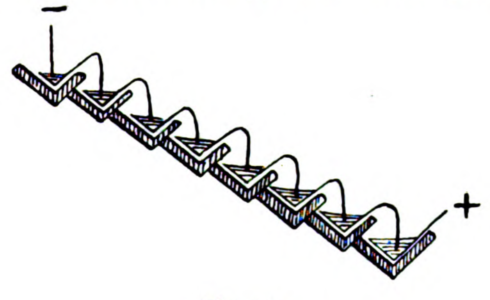


Fig. 307.

und die an den Zacken stattfindende Reaktion, bezw. Rückbildung der an der Gegenelektrode erzeugten Produkte eingeschränkt werden.

Die Rinnen können auch stufenartig übereinander angeordnet werden (Fig. 307). In diesem Falle lässt man die Flüssigkeit am rechten Ende der obersten Rinne eintreten, führt sie aus deren linkem Ende zu der nächst tiefer gelegenen Rinne u. s. w. Der Strom tritt bei der tiefsten Rinne ein, bei der höchsten aus, so dass seine Richtung hier wie bei der Anordnung in Fig. 302 „senkrecht zum Laufe der Salzlösung ist". Durch Abstufung der Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes und entsprechende Wahl der Stromstärke kann die Bleichkraft der Lösung beliebig eingestellt werden[1]).

1) Vergl. Sieverts, diese Zeitschrift **6**, 365.

Die Salzlösung wird um so konzentrierter gewählt, je niedriger der Salzpreis und je höher der Strompreis sich stellt. Mit einem Apparat von 1 kg Platinelektroden-Gewicht kann man mit einem Kraftaufwand von 2 Kilowatt pro Stunde $^1/_2$ kg aktives Chlor erhalten.

Die Zahlen zeigen deutlich, dass mit diesem Apparate im Vergleich mit den gebräuchlichen nur eine sehr unwesentliche Energie-Ersparnis zu erzielen ist[1]). Auch eine Materialersparnis liegt durchaus nicht vor, denn einer der Kellnerschen Apparate, welcher mit einem Energieverbrauch von 13,2 Kilowatt arbeitet, enthält nur 820 g Platin[2]). Es ist ausserdem recht fraglich, ob es Schoop gelingen wird, seinen dünnen Platinblechen (bis $^1/_{50}$ mm) die erforderliche mechanische Widerstandsfähigkeit zu verleihen.

In einem zweiten Patente desselben Verfassers[3]): **Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von**

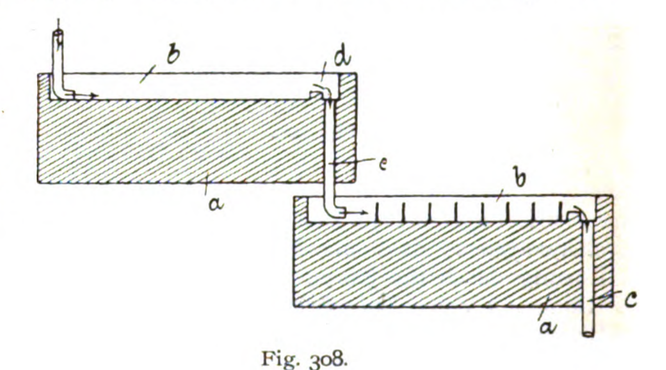


Fig. 308.

Bleichflüssigkeit, werden die staffelförmig untereinander angeordneten Rinnen beibehalten, die Gestalt der Elektroden aber ist verändert. Die Fig. 308 zeigt einen Querschnitt parallel zur Richtung der Rinnen, Fig. 309 die Oberansicht des Apparates, Fig. 310 ein Stück des Querschnittes von Fig. 308 in vergrössertem Maassstabe. Für jede der 1 cm breiten, $1^1/_2$ cm tiefen und 30 cm langen Rinnen kommen je nach der Konzentration der Salzlösung 4,5 bis 5 Volt zur Anwendung, z. B. 5 Volt bei Verwendung von 5 % Salzlösung. Die in Fig. 311 abgebildeten Elektroden werden in an sich bekannter Weise in den Scheidewänden der Rinnen derart befestigt, dass jede Elektrode immer zugleich in zwei nebeneinander befindliche Rinnen zu liegen kommt. Der breite Teil dient als Anode in der einen, der schmale als Kathode in der Nachbarrinne. Der Abstand der Elektroden darf gering genommen werden ($2^1/_2$ bis 5 mm), wodurch der

1) Vergl. Haber, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 189.
2) Vergl. Engelhardt, diese Zeitschrift **7**, 395.
3) D. R.-P. Nr. 121525 vom 16. Januar 1900.

Widerstand des Apparates reduziert wird[1]). Sie sind ferner (Fig. 309 und 310) gegeneinander versetzt angeordnet (um eine möglichst ausgiebige Bespülung der ganzen Elektrodenfläche zu erzielen). Der Entmischung des Elektrolyten ist durch die rapide Strömung der Lösung vorgebeugt. Die staffelförmig untereinander aufgebauten Apparate werden in Parallelschaltung miteinander und der Stromquelle verbunden.

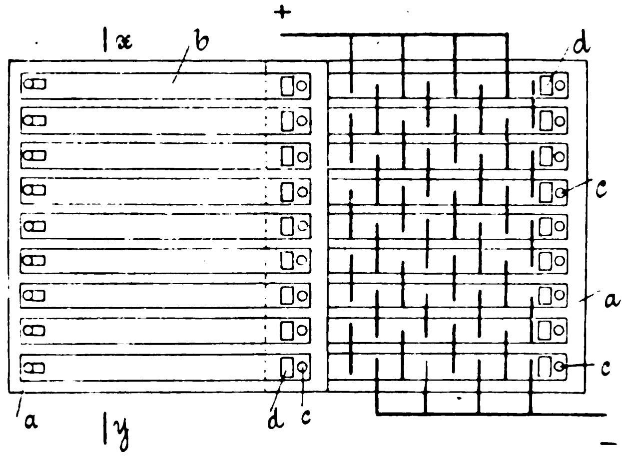


Fig. 309.

Beispiele.

1. Zehnprozentige Kochsalzlösung wird derart elektrolysiert, dass per Minute etwa ein Liter Lösung durch die Rinne fliesst. Spannung per Rinne 4,5 Volt; Nutzeffekt bei Herstellung von Bleichflüssigkeit mit einprozentigem Gehalt an wirksamem Chlor etwa 75 %.

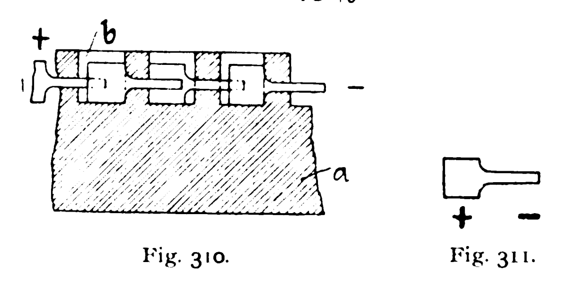


Fig. 310. Fig. 311.

2. Sechsprozentige Salzlösung wird bei niedriger Temperatur mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit elektrolysiert. Spannung per Rinne 5 Volt. Der Nutzeffekt kann, wenn die Bleichflüssigkeit 7 bis 8 ‰ wirksames Chlor enthalten soll, ebenfalls etwa 75 % erreichen. — Das klingt etwas unsicher. Gerade bei verdünnten Lösungen wären präzise Zahlen erwünscht gewesen. Stromausbeuten bis 70 % sind schon mit den früheren Kellnerschen Apparaten erreicht worden[2]).

1) Vergl. Kellner, D. R.-P. N. 76115; Jahrbuch der Elektrochemie **1**, 225.
2) Vergl. Haber, Grundriss, S. 452.

Die neueren Verbesserungen an **Kellners** Apparat zur Herstellung von Bleichlaugen beschreibt Häussermann[1]).

Vogelsang[2]) hängt beim **elektrolytischen Bleichen von Garnen** die Garnbündel in der Bleichtonne so auf, dass sie von der cirkulierenden Bleichflüssigkeit in der Richtung der Fadenlänge durchzogen werden. Auf solche Weise können grosse Quantitäten fest zusammengepackter Garnbündel ungelockert gebleicht werden. —y.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Die Elektrochemie auf der Pariser Weltausstellung 1900. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 6—12 und 41—44 (1901). Die Arbeit ist zu kurz, um erschöpfend zu sein, und bringt nichts, was unseren Lesern nicht aus der Borchersschen Arbeit bekannt wäre. H. D.

Elektrolytische Ausscheidung von Metallen aus gemischten Elektrolyten. R. A. Lehfeldt. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 12—13 (1901). Ein Referat. H. D.

Metallanalyse durch Elektrolyse. C. Nathan. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 46—47 und 59—60 (1901). Eine Zusammenstellung der bekannten Methoden. H. D.

Elektrolytische Fällung von Legierungen. R. A. Lehfeldt. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 137—139 (1901). Ein Referat. H. D.

Einige elektrolytische Prozesse für die Darstellung von Bleiweiss. S. Cowper-Coles. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 145—146 (1901). Eine Uebersicht. H. D.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. Broschüre über die elektrischen Beleuchtungs- und Kraftübertragungs-Anlagen der Cellulosefabrik und Papierfabrik Feldmühle, Cosel, Oderhafen. Eine mit vielen Photographieen ausgestattete Beschreibung der elektrischen Anlagen, der Stromverteilung in der Fabrik, Beleuchtungsanlagen, der Transportbahn u. s. w.

Backer & Co., Gold, Silver, Platinum Refiners. Assayers and Sweep Smelters, sandte uns einen Prospekt für chemische und elektrochemische Platinapparate.

1) Dinglers Polytechn. Journ. **1900**, Bd. 315, Heft 30; Haber, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 189.
2) Engl. Patent Nr. 20214 von 1899.



Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin. Isoliermittel für Abzweig- und Verbindungsstellen isolierter Leitungen.

BERICHTIGUNG

zu der Arbeit von B. Suler: Ueber die Reduktion der Nitrite.

Wegen zu späten Einlaufens der Korrektur des Verfassers, der sich im Auslande befindet, sind folgende Druckfehler stehen geblieben:

Heft 59, Seite 836, Spalte 1, Zeile 22 von oben lies: Hydroxylamin**salz**lösung statt Hydroxylaminlösung.

Heft 59, Seite 837, Spalte 1, Zeile 4 von unten lies: Natriumsulfatlösung statt Natriumsulfitlösung.

Heft 59, Seite 839, Spalte 1, Zeile 24 von oben: die Bemerkung: „gelöst und verdünnt auf 500 ccm", bezieht sich auf alle vier Lösungen.

Heft 59, Seite 840, Spalte 2, Zeile 15 von unten lies: Nitritgehalt statt Nitratgehalt.

Heft 59, Seite 841, Spalte 2, Zeile 6 bis 9 von oben: Es ist der in dem Hydroxylamin und Ammoniak **enthaltene Stickstoff** in Abzug zu bringen.

Heft 59, Seite 842, Spalte 2, Tabelle VI, Rubrik 4 lies: 0,1295 statt 0,2195.

Heft 60, Seite 847, Spalte 1, Zeile 1 von unten lies: 651 statt 65.

Heft 60, Seite 848, Spalte 1, Zeile 13 von oben lautet die Formel: $2\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_2 + O$.

Heft 60, Seite 849, Spalte 2, Zeile 15 von oben lies: $NH_3 = 31{,}9$ statt 31,0.

Heft 60, Seite 850, Spalte 2, Tabelle VIII lies: 13,9 im Mittel statt 15.

Heft 60, Seite 851, Spalte 2, Zeile 6 von oben: dazu bemerkt der Verfasser, dass später von ihm zu veröffentlichende Versuche für das Gegenteil dieser Annahme sprechen.

Heft 60, Seite 852, Spalte 2, Tabelle XV lies: A.-St. 3,04 statt 3,4.

Heft 60, Seite 853, Spalte 1, Tabelle XVI lies: 0,2477 NH_2OH statt 0,4277.

Heft 60, Seite 853, Spalte 1, Tabelle II lies: **Verlust** statt Versuch.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Bericht der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Ortsgruppe Zürich, in Bern am 6. Juli 1901 im Hörsaale des Universitäts-Laboratoriums für anorganische Chemie daselbst.

Nachdem die Teilnehmer vormittags in Bern eingetroffen waren, fand im Schweizerhof die Begrüssung der Eingeladenen durch Prof. Friedheim-Bern statt. Unter Leitung dieses Herrn wurde zunächst die Stadt besichtigt, wobei auch ein von dem Führer freundlichst gespendeter kühler Trunk nicht fehlte. Um 12 Uhr folgte die Gesellschaft gern der Einladung zu einem ebenfalls von Prof. Friedheim gegebenen Diner im Schweizerhof, worauf der Weg zum Universitäts-Laboratorium für Chemie, d. h. zur Sitzung, angetreten wurde.

Beginn der Sitzung 2 1/2 Uhr.

Anwesend von Bern: die Herren C. Friedheim, und als Gäste Heffter, v. Kostanecki, Liechti, Haefliger; ferner als Gäste Rossel-Solothurn, Meyer-Gerlafingen; als Mitglieder J. v. Kowalski, A. Gockel-Freiburg, A. E. Bonna-Genf, C. Nourisson-Vernier bei Genf; als Gast H. Schütz-Marly le Grand bei Freiburg und aus Zürich die Mitglieder R. Lorenz, O Schmidt, M. Baumann-Naef, R. Rieder, C. Schall.

Geschäftlicher Teil. Der erste Vorsitzende, Prof. Lorenz, eröffnet die Versammlung und verdankt zunächst im Namen der Anwesenden Prof. Friedheim die liebenswürdige Führung und Bewirtung, sowie die Erlangung eines so schönen Sitzungsraumes. Er weist auf die Bedeutung der Wanderversammlungen der Ortsgruppe hin, die ja in den Statuten bereits vorgesehen sind, und erhofft von dieser ersten in Bern abgehaltenen, durch regen Gedankenaustausch reichhaltige Anregung, vielleicht auch sogar einigen positiven Vorteil.

Um die Tagesordnung möglichst allgemein und allseitig interessant zu gestalten, hat der Vorstand geglaubt, das Thema einer zielbewussten, bestmöglichen Ausnutzung der reichen Wasserkräfte der Schweiz für elektrochemische Industrie anschlagen zu sollen.

Prof. Friedheim begrüsst den Vorstand und die Mitglieder der Ortsgruppe; er betont die internationalen Beziehungen auf elektrochemischem Gebiete, welche zu engerem Zusammenhalten der einzelnen Arbeiter auf diesem Felde führen müssen.

Hierauf bringt der Vorsitzende verschiedene eingelaufene Entschuldigungsschreiben von Mitgliedern zur Kenntnis, die verhindert sind, an der Sitzung teilzunehmen. Solche Schreiben und Absagen waren eingelaufen von den Herren: G. Lunge-Zürich, Dr. Billwiller-Sulzberg (für die „Schweizerische Gesellschaft für elektrochemische Industrie, Bern"), Luchsinger-Bleiche (Glarus), Dr. H. Schaeppi-Mitlödi, Ph. A. Guye-Genf; ferner von den als Gäste eingeladenen Herren E. Lommel-Olten, Oberst Huber-Zürich, F. Réverdin-Genf. — Von einer Verlesung des Protokolls vom 17. Dezember 1900 sieht die Versammlung auf Anfrage des Präsidenten ab, da dasselbe seiner Zeit an alle Anwesenden verschickt wurde. Auch erhebt sich kein Einspruch gegen dasselbe.

Wissenschaftlicher Teil. Derselbe befasste sich zunächst mit dem derzeitigen Stande der Nutzbarmachung schweizerischer Wasserkräfte für die elektro-



chemische Industrie. Man beschloss, erst nach Anhörung der diesbezüglichen Referate die allgemeine Diskussion über das in denselben Vorgebrachte eintreten zu lassen. Die Referate waren eingeteilt worden in drei Teile: Elektrothermische und Ofenprozesse; Elektrolyse feuerflüssiger Verbindungen; Elektrolyse wässeriger Lösungen.

Nach spezieller Uebereinkunft mit Prof. Friedheim und Dr. Schmidt begann, in Abänderung des Programms, Prof. Lorenz über die Elektrolyse feurigflüssiger Verbindungen und wässeriger Lösungen zu sprechen.

Prof. Lorenz bespricht zunächst die Elektrolyse feurigflüssiger Verbindungen und setzt auseinander, dass wesentlich vier Metalle, Aluminium, Kalium, Natrium, Magnesium, nach diesen Methoden gewonnen werden. Er bespricht hierauf eingehend die Entwicklung der Aluminiumindustrie und ihre Bedeutung insbesondere für die Schweiz an der Hand sehr zahlreichen historischen und statistischen Materials, und erwähnt ferner den Umfang und die Bedeutung der übrigen auf diesem Wege gewonnenen Metalle für die Schweiz. Hierauf bespricht er die im Bereiche der Möglichkeit liegenden Verfahren feurigflüssiger Elektrolyse und referiert insbesondere über die neueren Versuche, die Methoden der Bleinatrium - Gewinnung wieder aufzunehmen, die Fortschritte, welche erzielt sind, und die Bedeutung für die Aetzalkali-Gewinnung, die ihnen eventuell zukommt. Zum Schlusse dieses Teiles beleuchtet der Referent die Vorteile, welche die Elektrolyse feuerflüssiger Verbindungen vor derjenigen auf wässerigem Wege voraus hat, und setzt auseinander, in welchen Posten der Kostenberechnungen diese Vorteile besonders ins Gewicht fallen.

Das Referat über die Elektrolyse wässeriger Lösungen hat Professor Lorenz auf Wunsch von Dr. Schmidt mit übernommen. Gegenüber den feuerflüssigen Verbindungen fallen bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen gewisse Vorteile, aber auch gewisse Nachteile ins Gewicht, auf welche der Redner genauer eingeht. Dann giebt er eine Uebersicht über die elektrochemischen Industrieen, welche in der Schweiz sich mit der Elektrolyse wässeriger Lösungen beschäftigen, über die Stoffe, welche erzeugt werden, und über den Umfang der betreffenden Industrieen. Auch trägt der Redner vielfach statistisches Material bei und erläutert insbesondere die kommerziellen Bedingungen, unter denen z. B. die elektrolytische Aetznatron - Gewinnung rentabel wird, an der Hand von Kostenanschlägen einer Fabrik für 1000 PS.

Das Referat erteilt eine totale Uebersicht über die in der Schweiz elektrolytisch dauernd oder versuchsweise (d. h. in einem längeren Betriebe) hergestellten Stoffe, und angewandten Verfahren. Diese sind: Bleichlösungen und Bleicherei, Akkumulatoren, Raffinationsprozesse für Silber, Gold und Kupfer, Kalium- und Natriumchlorat, Kalium- und Ammonpercarbonat, Kalium- und Natriumperchlorat, Kaliumpermanganat, Aetznatron und Chlorprodukte, Sauerstoff und Wasserstoff.

Zum Schlusse greift der Referent einige der im Bereiche weiterer Möglichkeiten liegenden Verfahren heraus und bespricht insbesondere den augenblicklichen Stand der Fabrikation des elektrolytischen Bleiweisses.

Daran schloss sich ein Referat von Prof. Friedheim über Carbide und Verbindungen, die durch elektrothermische und Ofenprozesse erhalten werden.

Prof. Lorenz ergreift hierauf das Wort, um zum Schlusse des Referates die allgemeine Lage der Möglichkeit für die Entwicklung einer schweizerischen elektrochemischen Industrie zu beleuchten. Beim Vergleiche mit den Nachbarländern findet er diese Lage nicht sehr günstig. Wohl stehen grosse Energiemengen zur Verfügung, hingegen fehlen die Rohstoffe, oder die Transportverhältnisse erschweren ihren Zufluss. Insbesondere für verfehlt hält er die Neigung der schweizerischen Industriellen, eine Massenproduktion elektrochemisch hergestellter weniger Produkte herbeiführen zu wollen, und rät der Industrie, den langsameren, aber sicherer zu einem Ziele führenden Weg einzuschlagen, der in Deutschland die Farbchemie zur Entwicklung gebracht hat: eine grössere Zahl arbeitender und untersuchender Chemiker zu beschäftigen, die ein Verfahren zum andern bringen und schrittweise einen Erfolg zum andern fügen, in langsamer, mühsamer, aber steter Entwicklung.

Herr Prof. v. Kowalski setzt hierauf die spezielle Kostenfrage der elektrischen Energie in verschiedenen Wasserkraft-Anlagen auseinander und bemerkt, dass die Verwendung einer Kraftanlage gleichzeitig zur Beleuchtung und zu chemischen Zwecken gewisse kommerzielle Vorteile vor einer solchen voraus hat, welche allein chemischen Zwecken dient. Für das chemische Verfahren tritt dann nur der Nachteil ein, dass die Energie diskontinuierlich zur Verfügung steht. Es erhebt sich dabei vielfach die spezielle elektrochemische Aufgabe, diskontinuierliche Verfahren ausfindig zu machen. Prof. v. Kowalski referiert hierauf über ein neues Verfahren zur Gewinnung von reiner Salpetersäure mittels stiller elektrischer Entladung aus Luft und Wasserdampf, das dementsprechend beschaffen sei und gegenwärtig in Freiburg eingerichtet wird.

Die nun folgende Diskussion benutzte zunächst Dr. Schmidt, welcher eine Abänderung des Hulinschen Verfahrens der Zersetzung von elektrolytisch gewonnenem Bleinatrium behufs Alkaligewinnung erwähnte und durch Zeichnung verdeutlichte. Dagegen wandte Prof. Lorenz ein, dass ihm diese Einrichtung noch immer nicht die genügende Sicherheit gegenüber dem Zutritt von Feuchtigkeit zu den Elektroden zu bieten scheine, an welcher hauptsächlich das Hulinverfahren scheitert.

Dr. Nourisson teilt mit, dass die elektrolytische Darstellung der Perchlorate seit $2\frac{1}{2}$ Jahren in Vallorbe getrieben wird. Das Ammonsalz eignet sich besonders zu explosiven Zwecken, ist aber noch zu teuer, um eine grosse Anwendung gefunden zu haben.

Prof. Friedheim fragt an, wie es zur Zeit mit der Alkaligewinnung nach dem bekannten Quecksilber-



verfahren stehe, worauf Dr. Schmidt erwidert, dass ihm in neuester Zeit das Glocken-, Hargreave- und Griesheimer Verfahren den Vorzug zu verdienen scheine, nach welch letzterem bekanntlich vorteilhaft Chlorkalium zersetzt wird. Er hebt auch den sehr bedeutenden Elektroden- und Diaphragmen-Verschleiss (bei 500 PS etwa 24000 Frs. im Jahre) hervor.

Hierauf nahm Prof. Rossel Veranlassung, die Umstände, welche zur jetzigen, schweren Krisis der Calciumcarbid-Fabrikation führten, zu beleuchten. Elektrochemiker, als die ersten Vertreter derselben in der Schweiz, mussten, wie genügend erwiesen, übel beraten durch Elektrotechniker, die günstigsten Darstellungsbedingungen selbst herausfinden. So das vorteilhafteste Verhältnis von Spannung zu Stromstärke im Sekundärkreis des Wechselstroms von den Transformatoren zu den elektrischen Oefen, so die beste Konstruktion von Oefen und Elektrodenhaltern. Auch die Brennerfrage laborierte an der ungenügenden Kenntnis des Acetylens, dessen Verunreinigungen, an der Möglichkeit der Beseitigung der letzteren und an dem abnormalen Druck in den Apparaten, während das richtige Prinzip der Brenner bereits Ingenieur Wyss-Basel feststellte. Millionen zur Verwertung von Wasserkräften für Carbid waren vorhanden, als die damals verfügbare Energie nicht genügte, man träumte von Vergrösserungen und Neugründungen und war zugleich uneinig, ob Blockcarbid oder geflossenes zu fabrizieren sei. Dagegen konnten aber von den (ihre Interessen missverstehenden) Carbidfabrikanten keine 100000 bis 200000 Frs. erhalten werden zur Bildung einer rationell konstituierten Acetylengesellschaft, von Centralen, mit gesicherter Rendite, und bei alledem noch die für den Elektrochemiker oft bedenklich erscheinenden Massenproduktion elektrotechnischer Maschinen.

Abgesehen von der späteren, günstigen Verwendung vieler gefasster, sonst brach liegender Wasserkräfte, ist daher zu viel Kapital in die Carbidfabrikation selbst gesteckt, und sind demnach Verluste vorauszusehen.

Abhilfe würde die Vorstreckung des nötigen Geldes an Gemeinden bieten, welche, wie bei Worb und Laufen bei Bern, Acetylenbeleuchtung einführen wollen. Diese Geldanlage würde sich reichlich und sicher verzinsen, wenn auch nicht Anlass zur Schaffung von Spekulationspapieren bieten. Dies erklärt vielleicht den Rückzug des Kapitals, welches aber dadurch am Rückgange der Carbidfrage selbst schuld ist.

Dr. Schall erwähnte bezüglich des Friedheimschen Referats die verschiedenartige Hydrierung des Acetylens durch Wasserstoff in Gegenwart von Metallen nach Sabatier und Senderens. Er erinnerte schliesslich daran, dass es vielleicht angebracht sei, mit ein paar Worten auch der heutigen Lage der organischen Elektrochemie zu gedenken. Es handle sich ausser der Jodoformdarstellung wohl in der Hauptsache um Reduktion von Nitrokörpern, Ketonen, Pyridinen, Körpern der Harnstoffreihe, Alkaloïden und Farbstoffen, sowie deren Erzeugung durch elektrische Reduktion oder Oxydation, alles auf Grund von Patenten, z. B. auch von Basler Fabriken. Ferner sei die technische Reinigung des Zuckers durch elektrische Energie allen Anzeichen nach im Fortschritt begriffen, und das elektrisch beschleunigte Gerbverfahren scheine seiner Zeit (vielleicht noch jetzt) in der Schweiz ausgeübt zu sein (Orbe, Grothsches Verfahren, siehe Zeitschrift für Elektrochemie **1**, 175). Im übrigen genüge es, auf das stetige Auftauchen von Patenten bezüglich verschiedener, mittels elektrischer Energie bewirkter oder geförderter, organisch-chemischer Reaktionen hinzuweisen.

Inzwischen hatte eine Liste zirkuliert behufs Einzeichnung zur Teilnahme an dem für Sonntag beabsichtigten Ausflug zum neuen, im Bau begriffenen Elektrizitätswerk Haute-Rive bei Freiburg (6000 PS). Prof. v. Kowalski verkündete, dass er in Verhinderung von Staatsrat Cardinaux, Direktor der öffentlichen Arbeiten in Freiburg (der die Führung zur Besichtigung freundlichst übernehmen wollte), an dessen Stelle trete und dass bei diesem Anlass auch das Laboratorium des Herrn Prof. A. Bistrzycki zu sehen wäre.

Hierauf berichtete Dr. Schmidt über die Freiburger Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft und referiert insbesondere über den Ostwaldschen Vorschlag, den Namen Deutsche Elektrochemische Gesellschaft in Bunsen-Gesellschaft umzuwandeln, womit namentlich die Vertreter industrieller Kreise wenig einverstanden gewesen zu sein schienen, da sie fürchteten, dass dadurch das technische Element zu Gunsten der Theoretiker und physikalischen Chemiker zurückgedrängt werden könnte. Prof. Lorenz ergreift hierauf das Wort zu dieser Angelegenheit und erinnert daran, dass die Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft laut Heft 48, Seite 671 der Zeitschrift aufgefordert sind, über die Frage der Umänderung des Namens der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft ihre Meinung abzugeben.

Eine ausführliche Meinungsäusserung eines unserer bedeutendsten Mitglieder der Ortsgruppe, Prof. Lunge in Zürich, selbst ein Schüler Bunsens, sei eingelaufen. Prof. Lorenz verliest hierauf den Brief von Prof. Lunge. In diesem erklärt sich Lunge gegen den Vorschlag Ostwalds. Als spezieller Schüler und Verehrer Bunsens glaubt Lunge mit Recht vor dem Vorwurf gesichert zu sein, dass ihm mangelhafte Würdigung um Bunsens Verdienste untergeschoben werden könne, doch hält er es über das Ziel geschossen, gerade Bunsen als den alle andern überragenden Gründer der physikalischen Chemie oder Elektrochemie zu bezeichnen. Ferner sei es nicht angebracht, eine wissenschaftlichen und technischen Zwecken gewidmete Gesellschaft unter das Zeichen eines Personennamens zu stellen, der Präcedenzfall der Linné-Gesellschaft dürfte wohl eher als abschreckendes Beispiel dienen. Prof. Friedheim ist ebenfalls gegen die Bezeichnung Bunsen-Gesellschaft, indem alsdann die Gesellschaft, ihre Sonderstellung verlierend, sich allen übrigen chemischen Gesellschaften gewissermassen an die Seite stellen würde. Friedheim beantragt, die Ortsgruppe möge beschliessen, den Namen Bunsen-Gesellschaft abzulehnen.



Eine Anfrage des Vorsitzenden, ob die Anwesenden einzeln oder korporativ über die Zweckmässigkeit des Ostwaldschen Vorschlages ihre Meinung kundgeben wollen, ward hierauf durch Handaufheben einstimmig im letzteren Sinne entschieden.

Prof. Lorenz bittet hierauf Prof. Friedheim, seinen Antrag zu formulieren. Derselbe lautet:

„In Beantwortung der Umfrage an die Mitglieder (siehe Zeitschrift für Elektrochemie Heft 48, Seite 671) erklärt sich die Ortsgruppe Zürich der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft mit Rücksicht auf die speziellen Verhältnisse der Schweiz nicht einverstanden mit einer Erweiterung der bisherigen Aufgabe und Ziele der Gesellschaft und muss auch infolgedessen eine Abänderung des Namens, bezw. des Titels der Gesellschaft als unnötig bezeichnen."

Der Antrag wird einstimmig angenommen.

Der nun folgende Vortrag von Dr. Schmidt: „Zur Wertbestimmung elektrischer Kraft und über die Herstellung von Gas auf elektrischem Wege", ist inzwischen in Nr. 57 der Zeitschrift für Elektrochemie erschienen. Gelegentlich einer nun eintretenden Pause wurde ein Gruppenbild der anwesenden Mitglieder aufgenommen.

Den letzten Teil der anregenden Verhandlungen nahm die Frage der Stellungnahme der Gesellschaft zur staatlichen Besteuerung der Wasserkräfte ein.

Dr. Schmidt klärt Prof. v. Kowalski über die Meinung, die es mit dieser Frage habe (da ja das bezügliche Vorgehen in den Kantonen verschieden sei), dahin auf, dass diese Besteuerung seiner Meinung nach überhaupt zu verwerfen sei, denn sie bedeute bei der heutigen schweren Konkurrenz eine wesentliche Schädigung der elektrochemischen Industrie, zumal die von Zürich in Aussicht genommene Besteuerung mit 6 Frs. pro Pferdekraft und Jahr unter den obwaltenden Verhältnissen eine weitaus zu hoch gegriffene sei.

Dr. Nourisson bemerkt, dass im Kanton Waadt 1 bis 6 Frs. pro Pferdekraft und Jahr, je nach Schätzung des Baudepartements, nach dem neuen Gesetze gefordert werden; er macht auf das Willkürliche dieses Verfahrens aufmerksam.

Dr. A. E. Bonna erläutert die diesbezüglichen Verhältnisse in Italien, wo man zuerst 3 Frs. pro Pferdekraft und Jahr verlangte und wo man jetzt ein Gesetz vorbereitet, welches diese Steuer auf 20 Frs. pro Pferdekraft und Jahr erhöhen soll.

Man muss sich solchen Dingen gleich anfangs widersetzen, das Geldbedürfnis wächst zusehends, die Regierenden kommen dazu, gewisse Produkte in übertriebener Art zu besteuern, und diese Steuern werden den allgemeinen Interessen des Landes schädlich.

Prof. v. Kowalski findet, dass in der Schweiz öfters entweder die Kantone oder Gemeinden Wasserkräfte besitzen, und dass diejenigen, welche Privaten angehören, natürlich keine Besteuerung zu fürchten haben. Uebrigens sei dieselbe vom Staat nur wegen der Konkurrenz, eben von Privatleuten eingeführt. Was den Kanton Zürich anbetreffe, so scheinen ihm dessen Wasserkräfte zum grössten Teil Grundeigentum zu sein.

Dr. Schmidt fürchtet, dass bezüglich der allgemeinen Besteuerung ein Bundesgesetz durchgehe.

Prof. v. Kowalski bemerkt, dass ein Gesetz, betreffend die Aufsicht des Bundes über die Wasserkräfte, seiner Zeit prophezeit sei.

Schliesslich beantragt Dr. Schmidt, eine Kommission aus drei Mitgliedern der Ortsgruppe zu ernennen, welche untersuchen soll, inwiefern der Staat berechtigt sei, Steuern auf Wasserkräfte zu erheben, inwiefern jene Steuern belasten und welche Schritte zu unternehmen seien, um einer Schädigung der Industrie vorzubeugen.

Der Antrag wird einstimmig angenommen (durch Handaufheben) und die Herren Prof. v. Kowalski und Dr. Nourisson als Kommissionsmitglieder mit dem Rechte der Kooptation gewählt. Herr Oberst Huber in Zürich soll gebeten werden, der Kommission beizutreten.

Nachdem zum Schluss noch Prof. v. Kowalski für die nächste Wanderversammlung im November die Gesellschaft mit freundlichen Worten nach Freiburg eingeladen, endigte die Sitzung zwischen 5 und 6 Uhr, worauf eine Anzahl Teilnehmer sich in das Café-Restaurant Bubenberg begab, um dort bis zur Abfahrt ihrer betreffenden Züge noch eine kurze Zeit der Geselligkeit zu pflegen.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 64. 19. September 1901. VII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN IN DER ALKALI- UND CHLOR-INDUSTRIE.

II.

Chlorate. In zwei umfangreichen und fast gleichlautenden Patentschriften[1]) erörtert Gibbs seine **Methode zur Darstellung von Chloraten** der Alkalien und alkalischen Erden. Nach seinen Angaben lässt man bei den gebräuchlichen diskontinuierlichen elektrolytischen Verfahren die Konzentration des gebildeten Chlorates meist so weit (bis über 10%) ansteigen, dass es sich schliesslich selbst merklich an der Stromleitung beteiligt, wodurch die Stromausbeute stark reduziert wird. Es scheidet sich dabei zum Teil schon im Zersetzungsapparate ab, zum Teil muss man die Krystallisation der abgezogenen Lösung in besonderen Gefässen vor sich gehen lassen. Gibbs macht deshalb den Betrieb zu einem kontinuierlichen. Er führt die Salzlösungen in raschem[2]) und ununterbrochenem Strome durch seine Zelle und reichert sie nur bis zu höchstens 3% an Chlorat an. Die Stromausbeute wird dabei fast verdoppelt (?), weil bei der geringen Konzentration die sonst durch kathodische Reduktion und andere sekundäre Prozesse hervorgerufenen Verluste praktisch wegfallen. Die Elektroden werden ohne Zwischenschaltung eines Diaphragmas einander sehr stark genähert, und man kann demzufolge bei stark reduzierter Spannung (welcher?) mit hohen Stromdichten arbeiten. Der räumliche Umfang der Zellen wird so bei grosser Leistung relativ klein. Die (anodische) Stromdichte wird vorteilhaft so hoch gewählt (46 Amp/qdm)[3]), dass die Stromwärme ohne die sonst gebräuchliche äussere Wärmezufuhr genügt, um alles Hypochlorit zu zerstören. Daneben ist durch die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit ein Mittel zur bequemen Konstanterhaltung der Temperatur gegeben. Es gelingt leicht, sie dauernd innerhalb der Grenzen von 30° bis 90°, am besten zwischen 40° und 60° zu halten. Das ist von grosser Bedeutung, da in einem Apparate mit ruhender Flüssigkeitssäule bei jeder Aenderung der Stromdichte alle in Serie geschalteten Zellen in Mitleidenschaft gezogen werden, während sich hier durch Regelung der Flüssigkeitsströmung die vorteilhafteste Temperatur in jeder Zelle ganz unabhängig von den Vorgängen in den anderen Zellen einstellen lässt.

Fig. 312 zeigt einen Querschnitt durch eine Gibbssche Zellenserie, Fig. 313 einen hierzu senkrechten Schnitt nach der Linie *2*, *2*. Zwischen kräftigen, ganz oder teilweise mit Bleiblech belegten und durch Dichtungsstreifen *F* voneinander isolierten Rahmen aus geeignetem Material, z. B. Holz, werden dicke, als Stützplatten für die Anodenbleche und als Stromzuführungsplatten dienende Bleibleche *D* eingeklemmt, deren jedes auf einer Seite mit einem dünnen Platinanodenblech *E* belegt ist. Stützplatte und Anodenblech zusammen bilden eine, zwei benachbarten Zellen gemeinsame Zwischenwand. Die Kathoden *C*, vertikal stehende Kupferdrähte von etwa 6 mm Durchmesser (siehe Fig. 313), sind in nächster Nähe der Anoden, durch horizontale Isolierstücke *O*, *O* vor Berührung mit ihr geschützt, angebracht. Der Raum zwischen den Kathodendrähten *C* und der nächsten Stützplatte *D* wird ganz oder teilweise mit Blei ausgefüllt[1]). Der Bleibelag der Rahmen stellt eine metallische Verbindung zwischen der Kathode jeder Zelle mit der nächsten Stützplatte her, so dass alle diese Teile durch kathodische Polarisation gegen den zerstörenden Einfluss der Lösung geschützt sind. Durch die bis zum Boden herabreichenden Trichterröhren *G* strömt kalte, frische Salzlösung zu, durch *H* läuft die heisse Elektrolytlauge ab; an derselben Stelle entweichen auch die entwickelten Gase.

Die Platinbleche *E* können sehr dünn genommen werden, da sie nur einseitig als Elektrode wirken, während sie anderseitig auf ihrer ganzen Fläche den Strom aus der Stützplatte aufnehmen. Der positive Strom nimmt also folgenden Weg: Stützplatte → Anodenblech → Elektrolyt → → Kathodendrähte → Bleibelag des Rahmens → → Stützplatte u. s. w. Die Verwendung drahtförmiger Kathoden hat sich deshalb als besonders vorteilhaft erwiesen, weil die Wasserstoffblasen von diesen mit grosser Leichtigkeit abgleiten, während der Wasserstoff an ebenen Kathoden gern anhaftet, den Stromquerschnitt verkleinert und den Uebergangswiderstand erhöht.

Je nach der zur Verfügung stehenden Spannung können beliebig viele Einzelzellen durch Verschraubungen *L* zu einem Serienbade vereinigt werden.

Fig. 314 zeigt schematisch die Anordnung einer kompletten Anlage zur Gewinnung schwer

1) Amerikan. Patent Nr. 665426 und 665427. Identisch mit Newton (National Electrolytic Company, Niagara Falls), engl. Patent Nr. 393 von 1901.

2) Vergl. Foerster, diese Zeitschr. **6**, 17.

3) Das ist die bei der Chloratgewinnung auch sonst übliche.

1) In der Fig. 312 ist, der Deutlichkeit halber, dieser zwischen *C* und *D* befindliche Raum freigelassen.

löslicher Chlorate. Aus dem Vorratsgefäss *T* fliesst durch den Heber *x* die Salzlösung in die Elektrolysatoren *P*, aus diesen strömt sie nach den Kühlbottichen *Q*, *Q*, in welchen sich das Chlorat ausscheidet, während die Mutterlauge durch die Pumpe *S* nach *T* zurückbefördert wird.

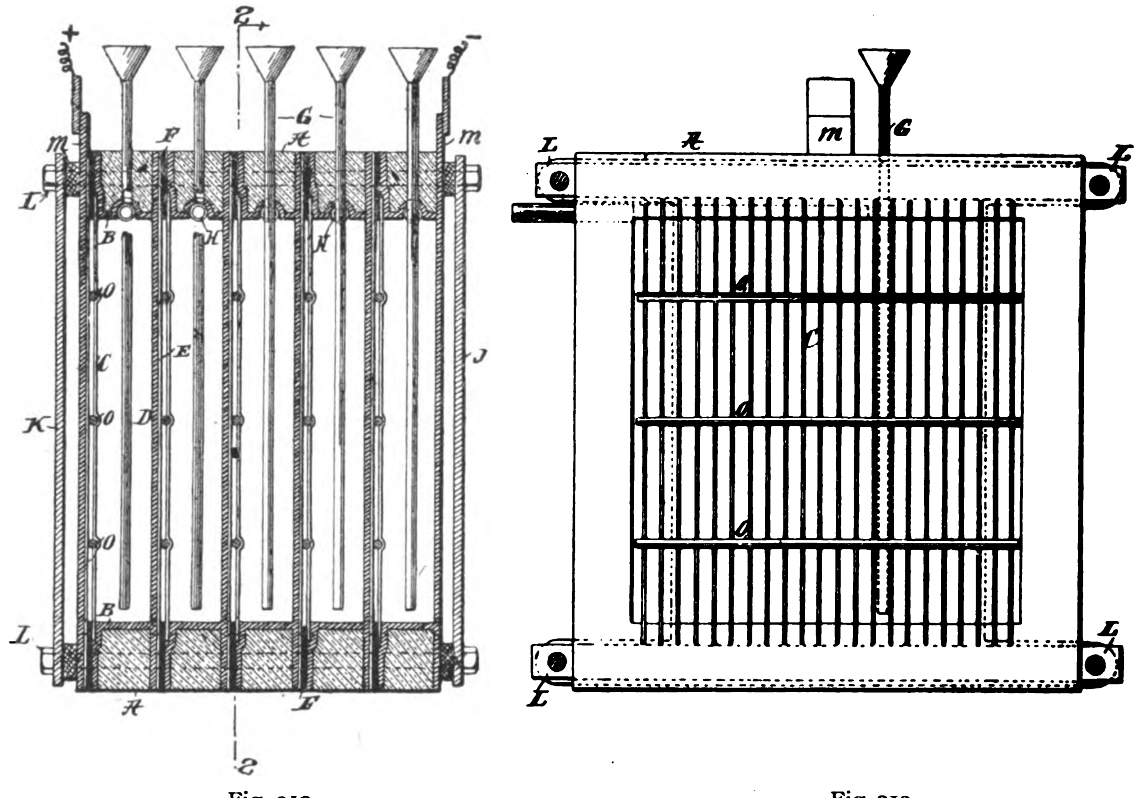


Fig. 312. Fig. 313.

Die besten Stromausbeuten werden unter den angegebenen Stromverhältnissen bei einer solchen Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes erzielt, dass die Lauge beim Austritt aus *P* 1 1/2 bis

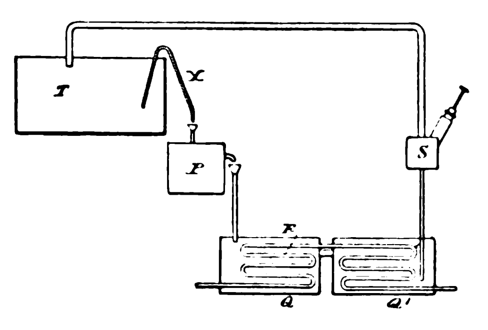


Fig. 314.

1 3/4 % Chlorat enthält. Der Flüssigkeitsraum jeder Zelle wird vorteilhaft so bemessen, dass 2 bis 4 ccm auf 1 qcm Elektrodenoberfläche entfallen. Grössere Räume erschweren das Einhalten der günstigsten Temperaturen. —

Die Chloraterzeugung ohne Diaphragma ist durchaus nicht neu [1]), und die Verwendung von Zwischenelektroden ist auch für die Chloratfabrikation schon lange bekannt [2]).

Von Tucker und Mordey [3]) sind zum Zwecke der Calciumchloratgewinnung aus den Endlaugen des Ammoniaksodaprozesses als günstigste Verhältnisse ermittelt worden: Konzentration von $CaCl_2$ 20 %, horizontale Lage der 1 mm voneinander entfernten Platinelektroden, Temperatur 80°, anodische Stromdichte 8 Amp/qdm, Zugabe von Bichromat nach Imhoff, bezw. Müller. Stromausbeute über 90 %. —y.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Eine Experimentaluntersuchung über die Korrosion von Eisen unter verschiedenen Bedingungen. C. Hambuechen. Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 73—75 (1901). Die wirtschaftlich wichtige Korrosion des Eisens von

1) Vergl. Oettel, diese Zeitschrift **1**, 356 und 474; Landin, ebenda **6**, 481; Haber, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, Heft 18 und 19; vergl. auch Jahrbuch der Elektrochemie **7**, 444.

2) Vergl. z. B. Kershaw, diese Zeitschrift **6**, 128. In manchen Einzelheiten des Gibbsschen Apparates ist eine Aehnlichkeit mit dem von Eyken, Leroy und Moritz zu konstatieren, der jedoch mit Diaphragma arbeitet und anderen Zwecken dient. Vergl. diese Zeitschrift **7**, 410.

3) Soc. Chem. Ind., 30. November 1900.



Gas- oder anderen Leitungen unter der Erde ist nach der Ansicht des Verf. eine elektrolytische, indem entweder Lokalströme zwischen dem Eisen und seinen Verunreinigungen entstehen, wobei die positiveren Metalle schützend, die negativen Metalle und die Oxyde beschleunigend auf die Korrosion wirken, oder indem das Eisen mit anderem als andere Elektrode fungierenden Material in leitender Ver-

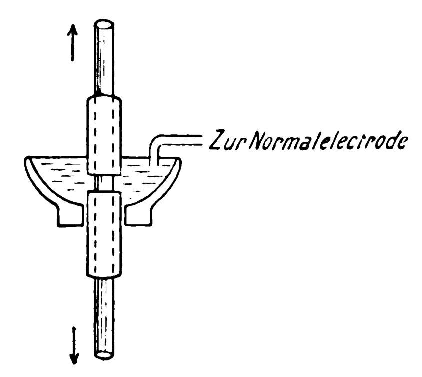


Fig. 315.

bindung steht und die feuchte Erde den Elektrolyt bildet. Verf. untersuchte die Korrosion des Eisens durch einen von aussen zugeleiteten Strom, und er fand als Hauptresultat, dass diese Erscheinungen dieselben waren wie bei der natürlichen Korrosion, gleiche Bedingungen vorausgesetzt. — Aus den Einzelresultaten sei folgendes

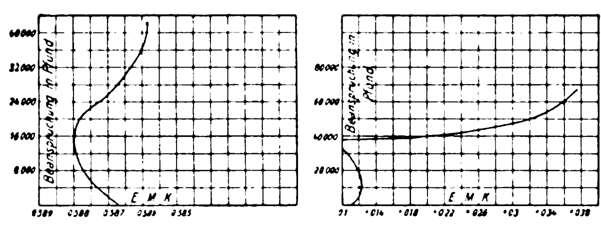


Fig. 316. Hart gezogener Kupferdraht.

Fig. 317. Maschinenstahl (Beanspruchung als Zug).

mitgeteilt. Sämtliche Eisensorten lösen sich schneller auf, als dem Faradayschen Gesetz entspricht, ausgenommen Gusseisen, welches sich langsamer auflöst, weil es sich mit einer Schicht bedeckt, nach deren Entfernung die Auflösung wieder schneller geht. Bei ganz schwachen Strömen verändert Gusseisen seine Form oft nicht, wird aber locker, so dass sich eine Schicht von Eisenteilchen und Graphit abkratzen lässt. Lässt man es trocknen, so wird es wieder härter. Aehnliche Beobachtungen sind bei Gasröhren, die durch vagabundierende Erdströme angegriffen sind, beobachtet, die ebenfalls ihre Form beibehielten, aber unhaltbar wurden. Das Gusseisen wird also zwar nur langsam aufgelöst (wegen der Oxydschicht), wird aber brüchig; die Ansicht, dass Gusseisen für Gasrohre geeigneter ist als Schmiedeeisen, ist also trügerisch. Angelaufenes Eisen bleibt oft auf der Oberfläche scheinbar intakt, wird dann aber unterfressen.

Eine eigentümliche Erscheinung tritt bei dem Vergleich der Eisenstücke zu Tage, die in Kaliumnitrat-, Ammoniumsulfat- oder Ammoniumchloridlösungen anodisch polarisiert waren; die KNO_3-Lösungen ergaben eine gleichförmige Korrosion auf der ganzen Fläche, die NH_4Cl-

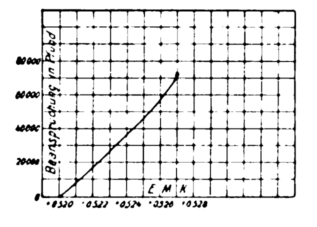


Fig. 318. Zink (Beanspruchung als Zug).

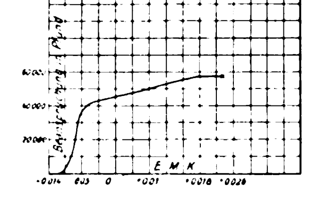


Fig. 319. Schmiedeeisen (Beanspruchung als Zug).

Lösungen rundliche, die $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen längliche Löcher. Aus den Angaben des Verf. lässt sich eine Erklärung nicht konstruieren. — Eine weitere interessante Erscheinung ist, dass bearbeitete Eisenteile bei der natürlichen Korrosion mehr angegriffen werden. Zum Beispiel sind Dampfkesselplatten, deren Nietlöcher gestanzt sind, an diesen Stellen weniger haltbar,

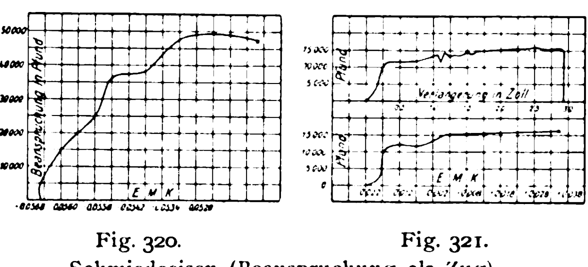


Fig. 320. Fig. 321. Schmiedeeisen (Beanspruchung als Zug).

als wenn die Nietlöcher gebohrt sind. Kabel zeigen oft an einigen Stellen starke Korrosion, während andere Stellen, die ganz nahe bei jenen sind, wie neu aussehen. Es lässt dies darauf schliessen, dass Eisen, welches einem Zug oder Druck ausgesetzt ist, sich leichter auflöst als ohne denselben. Um dies zu prüfen, bestimmte Verf. die elektromotorische Kraft von Eisen bei verschiedener Beanspruchung durch Zug. Die zu prüfenden Eisenrohre wurden durch den Boden einer Holzschale geführt und abgedichtet, die Schale mit Eisenchlorid gefüllt und die elektromotorische Kraft gegen eine Normalelektrode gemessen. Die Röhre wurde so mit nichtleitendem Material umgeben, dass nur ein schmaler Ring mit dem Elektrolyten in Berührung war, wie Fig. 315 zeigt. Die Eisenrohre wurden in einer Maschine einem messbaren

Zug ausgesetzt und die E. M. K. gegen die Normalelektrode als Abscisse, der Zug in Pfund als Ordinate eingetragen. In Fig. 321 ist zum Vergleich die Kurve „Zug | Verlängerung des Eisens“ eingetragen. Man sieht, dass die E.M.K. des Eisens bei Beanspruchung durch Zug stark ansteigt, und zwar in etwa derselben Weise, wie die Ausdehnung durch Zug. Eine andere Kurve an Schmiedeeisen verläuft ganz ähnlich. Auch andere Metalle wurden untersucht, und lassen sich die Resultate am besten an den Kurventafeln (Fig. 316 bis 325) übersehen.

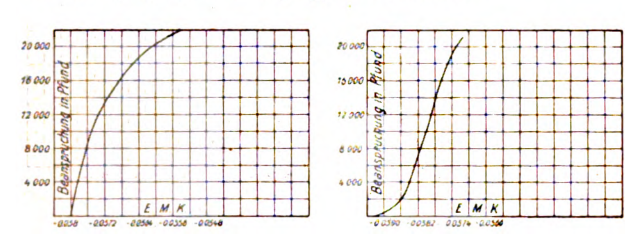


Fig. 322. Fig. 323.
Gusseisen (Beanspruchung als Zug).

Man sieht, dass die chemische Aktivität durchweg mit der Beanspruchung ansteigt, so dass durch Zug oder Druck beanspruchtes, oder in Spannung befindliches Eisen sich leichter auflöst als in normalem Zustande. Daraus erklärt sich denn auch, dass gestanztes Eisenblech leichter korrodiert wird, als gebohrtes, dass die Kabel an den Stellen, wo sie gebogen sind, leichter zerstört werden als anderswo, dass überhaupt Eisen, welches ungleichmässig beansprucht wird, leichter korrodiert wird als gleichmässig beanspruchtes, also dass z. B. gut poliertes Eisen besser hält als unpoliertes, und dieses wieder besser als schlecht poliertes, weil man hier eine galvanische Kombination von zwei Metallen hat, dem positiveren, im Spannungszustande befindlichen, und dem negativeren, unbeanspruchten Eisen. — Dass nicht etwa die durch den Zug hervorgebrachte Wärme Ursache der E. M. K.-Aenderung ist, wurde dadurch gezeigt, dass der mit der Bunsenflamme erwärmte Stab nur ganz geringe, kaum messbare Aenderung der E. M. K. erleidet. — Die Versuche zeigen, dass die elektrolytische Lösungstension eines Metalles nicht nur von der chemischen Natur, sondern auch von der physikalischen Beschaffenheit abhängt. Ein Versuch, die E. M. K.-Aenderung aus der Kraft des Zuges zu berechnen, verlief resultatlos, da die Rechnungsergebnisse nicht mit dem Versuch übereinstimmten, doch glaubt Verf., dass dieses Ziel durch genauere Messungen zu erreichen ist. H. D.

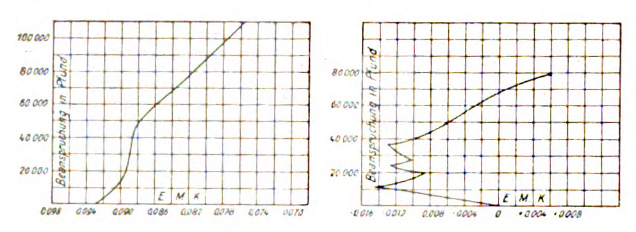


Fig. 324. Werkzeugstahl (Beanspruchung als Druck).
Fig. 325. Maschinenstahl (Beanspruchung als Druck).

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Ueber die Hydrate des Chromchlorids. A. Werner und Al. Gubser (Ber. d. Chem. Ges. **34**, 1579—1604. 1901). Die vielbearbeitete und hypothesenreiche Frage nach der Natur der Verschiedenheit der violetten und grünen Chromisalzlösungen wird hier für das Chlorid zum ersten Male in befriedigender Weise beantwortet.

Das graublaue Chromchlorid $CrCl_3 + 6$ aq. erweist sich in seinen Lösungen übereinstimmend nach Gefrierpunktsdepression, Leitfähigkeit und Fällbarkeit des Cl' mit $Ag^{\cdot}$ als in ein dreiwertiges Kation $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und drei Cl'-Ionen dissociiert. Seine Leitfähigkeit ist vom Beginn der Auflösung an zeitlich konstant ($\mu_{125} = 175$ [0^0]). In den Lösungen des isomeren grünen Chromchlorids, ebenfalls $CrCl_3 + 6$ aq., zeigt sich eine deutliche zeitliche Veränderung sowohl in der Leitfähigkeit, welche (von $\mu_{125} =$ ca. 50 [0^0] beginnend) erst schnell, dann allmählich langsamer sich dem Wert der Lösungen des graublauen Salzes nähert, welches letztere demnach die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form darstellt. Die Umwandlung der grünen Lösungen geht, entsprechend allgemeinen Gesetzen, um so schneller vor sich, je höher die Temperatur, und — erinnernd an die Hydrolyse des Zinnchlorids — je verdünnter die Lösung ist. Durch einwandfreie Bestimmungen bei 0^0 wurde festgestellt, dass in den grünen Lösungen — je frischer, je angenäherter — nur ein Drittel des Chlors durch $Ag^{\cdot}$ fällbar, d. h. als Anion vorhanden ist. Auch die Gefrierpunktsbestimmungen stehen damit im Einklang. Das grüne Chlorid kann 2 Mol H_2O abgeben, das entstehende $CrCl_3 + 4$ aq. verhält sich in Lösung dem anderen grünen Chlorid identisch. Die hier beobachteten „Hydratisomerieen“ schliessen sich völlig den durch die Wernersche Theorie dargestellten Verhältnissen der Aminsalze an und lassen sich durch folgende Konstitutionsformeln veranschaulichen:

$\underset{\text{Blaues Hexahydrat}}{[Cr(H_2O)_6]^{\cdot\cdot\cdot}Cl'_3}$ isomer mit $\underset{\text{Grünes Hexahydrat}}{\left[Cr\begin{matrix}(Cl\cdot H_2O)_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]^{\cdot}Cl'}$

und $\underset{\text{Grünes Tetrahydrat}}{\left[Cr\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_4\end{matrix}\right]^{\cdot}Cl'}$

Die untersuchten Lösungen reagieren sämtlich neutral, so dass keine merkliche Hydrolyse vor-

zuliegen scheint. Von Interesse ist besonders, dass das blaue Isomere bei niedriger, das grüne bei hoher Temperatur stabil zu sein scheint; es liegen aber noch keine Versuche über die Cl'-Fällbarkeit bei hohen Temperaturen vor, wo möglicherweise der Zustand der Drittelfällbarkeit als stabiler bequemer konstatierbar ist, als in dem labilen Gebiet der tiefen Temperaturen, doch könnte eine hohe Umwandlungsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur, wenn hier auch nur wenig blaues neben grünem im Gleichgewicht ist, diese Möglichkeit ausschliessen. Thermodynamisch liesse sich noch folgern, dass die grüne Modifikation unter Wärmeabsorption in der blauen entsteht.

Die vorliegende Untersuchung ist ein glänzendes Beispiel dafür, wie physikalisch-chemische Forschung die schwierigsten chemischen Probleme bewältigen hilft, und die interessante Materie der anorganischen Chemie giebt anderseits auch physikalisch-chemisch lockende Fragen auf. R. A.

APPARATE UND METHODEN FÜR WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN.

In der Nummer vom 3. Mai 1901 (Vol. XIII, Nr. 331) der amerikanischen „Science“, S. 697, beschreibt Prof. Edgar F. Smith die elektrotechnische Ausrüstung eines **elektrochemischen Laboratoriums an der Pennsylvania-Universität** in Philadelphia, welches für 18 Arbeitsplätze eingerichtet ist. Die Stromquelle besteht aus zwei Gruppen von je 24 Akkumulatorenzellen à 120 Amp.-Stunden. Die Arbeitsplätze zerfallen in drei Abteilungen, von denen zwei Abteilungen je eine der 24 Zellen-Serien mit besonderem Schaltbrett zur Verfügung haben, während die dritte Abteilung an ihrem Schaltbrett die Möglichkeit besitzt, alle 48 Zellen hintereinander zu schalten. Die Schaltbretter geben jedem einzelnen Platz die Möglichkeit, eine beliebige Anzahl von Zellen einzuschalten, wie die Fig. 326 und 327 erkennen lassen. Die Einrichtung ist sicherlich sehr bequem und auch praktisch, insofern sich durch einen Blick konstatieren lässt, welche Zellen anderweitig gebraucht werden, so dass gleichzeitige Benutzung vermieden werden kann. (Trotzdem dürfte sich schwerlich eine sehr ungleichmässige Entladung der verschiedenen Zellen vermeiden lassen, wobei die Unmöglichkeit der Parallelschaltung sich trotz der grossen Zellenkapazität fühlbar machen muss.) Ausserdem hat jeder Arbeitsplatz einen Regulierwiderstand, zwei Ammeter und ein Voltmeter fest an seiner Rückwand montiert, so dass, wie man sieht, die Ausstattung an Komfort nichts zu wünschen übrig lässt. Mögen denn die Leistungen des Laboratoriums mit seiner Ausstattung wetteifern!

R. A.

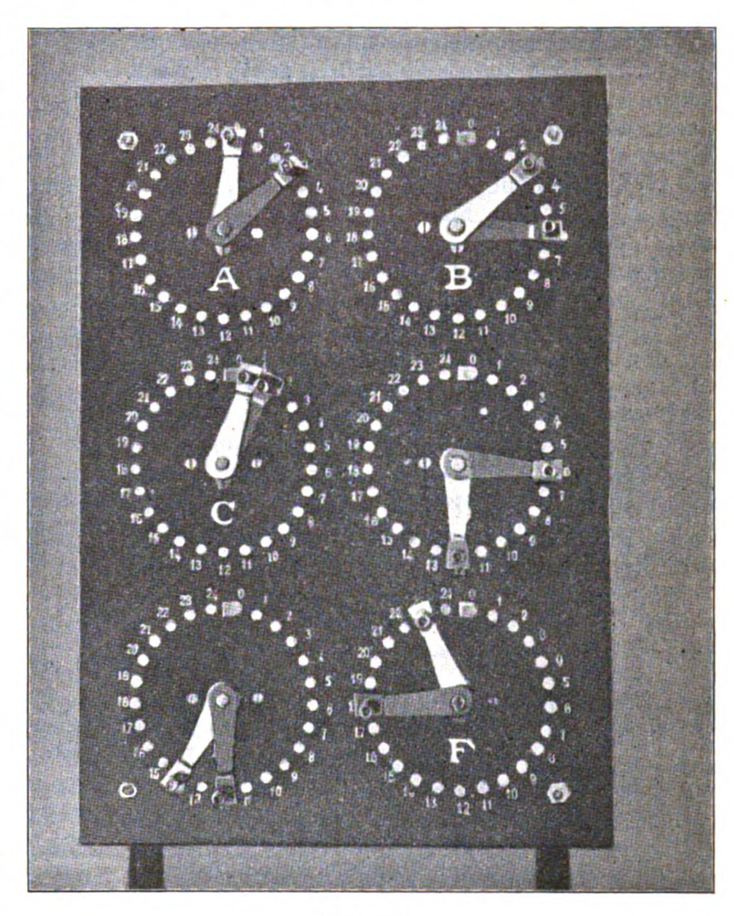


Fig. 326.

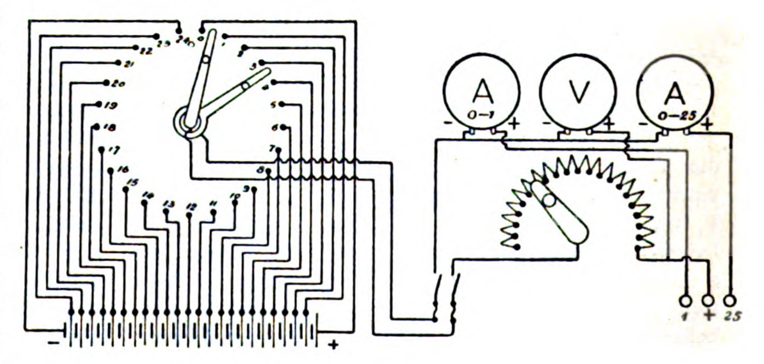


Fig. 327.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

In einem Vortrage auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Zuckertechniker über die Elektrizität in der Zuckerindustrie sprach S. Duffner auch über die **Elektrolyse in der Zuckerindustrie** (Centralblatt für die Zuckerindustrie 9, 947—948 [1901]). Nach seinen Angaben haben sämtliche bisher bekannten Verfahren Fiasko gemacht. Das Say-Grammesche Verfahren ist in den meisten Fabriken, in denen es eingeführt war, wieder eingestellt worden, und die Fabriken, welche noch damit arbeiten sollen, hüllten sich den Anfragen des Verf. gegenüber in tiefes Schweigen. Der Grund des Misserfolges liegt darin, dass das Verfahren zu teuer ist. Letzteres ist auch bei dem Lavallayschen Verfahren der Fall, das aber im grossen noch nicht durchgeführt ist. Das Palmsche Verfahren scheint überhaupt noch nicht versucht zu sein. — Das einzige, worin die Elektrolyse der Zuckerindustrie wirklich von Nutzen ist und wo sie auch in mehreren Fabriken angewendet wird, ist die elektrolytische Verzinkung der Eisenteile, die mit reinem Zucker in Berührung kommen sollen. Aus der sich dem Vortrag anschliessenden Diskussion geht hervor, dass der Verf. mit seinen skeptischen Ansichten über die Brauchbarkeit der elektrolytischen Verfahren in der Zuckerindustrie durchaus nicht allein steht. H. D.

HOCHSCHUL-NACHRICHTEN.

Berlin. J. H. van't Hoff wurde zum Dr. honoris causa von Chicago und Harvard ernannt.

Erlangen. A. Wenelt und H. Müller habilitierten sich für Physik.

Göttingen. E. Bose habilitierte sich für Physik.

Strassburg. Ein chemisches Unterrichtsinstitut unter Leitung von Prof. Erlenmeyer und Privatdozent Kreutz wurde errichtet und bleibt auch während der Ferien geöffnet.

Würzburg. A. Seitz habilitierte sich für Physik.

Brünn. Jaumann (Physik und physikalische Chemie) wurde zum o. Professor ernannt. Ulrich habilitierte sich für chemische Technologie.

Zürich. Pfeiffer habilitierte sich für Chemie.

NEUE BÜCHER.

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Von W. Ostwald. Dritte, vermehrte Auflage. XI und 221 Seiten. Mit 2 Figuren. Verlag von Engelmann, Leipzig. Preis gebunden 7 Mk.

Wohl kein anderes Buch hat so wie das vorliegende den Wert der modernen physikalisch-chemischen Theorieen für die „reine" Chemie bewiesen, indem es der analytischen Chemie die Wege von einer Rezeptierkunst zu wissenschaftlicher Arbeit wies; und man darf wohl sagen, dass ein guter Teil der Achtung und Freundschaft, die heute schon dem zuerst unbequemen Eindringling Physikochemie seitens der Chemie gewährt werden, dem hier gebrachten Nachweis zu danken ist, wie sich das Chaos chemischer Erfahrungen unter allgemeinere Gesichtspunkte ordnen lässt. Wenn auch die Vorrede hervorhebt, dass das Eindringen dieses neuen Geistes in den Chemie-Unterricht erfreuliche Fortschritte macht, so genügt diese Thatsache doch bei weitem nicht zur Erklärung des erfreulichen Umstandes, dass in sieben Jahren bereits die dritte Auflage sich nötig gemacht hat. Es zeigt vielmehr in sehr beherzigenswerter Weise, dass diese Art chemischer Nahrung in erheblich grösserem Umfange verlangt, als an unseren Lehranstalten heute geboten wird, und dass es ein Missgriff wäre, die physikalische Chemie als einen gesonderten Zweig der Chemie abseits zu halten, statt dieselbe möglichst innig mit der Chemie zu verquicken, von der sie einen integrierenden Bestandteil bildet.

Von der vorhergehenden Auflage unterscheidet sich die neue ausser einigen kleinen Erweiterungen durch einen Abschnitt über Vorlesungsversuche, deren Vorführung zur Belebung analytisch-chemischer Vorlesungen den Dozenten dringend empfohlen sei. Die Auswahl der Versuche ist didaktisch ebenso meisterhaft, wie das ganze Buch, das zu bekannt ist, um einer ausdrücklichen Empfehlung zu bedürfen. R. A.

The Mineral Industry, its statistics, technology and trade in the United States and other countries to the end of 1900. Founded and edited by R. P. Rothwell, completed by J. Struthers. New York and London, Scientific Publishing Co. 1901. Vol. IX. XXX und 986 Seiten mit vielen Tabellen und Illustrationen. Preis gebunden 5 Doll. = ca. 20 Mk.

Der vorliegende neue Band des wertvollen und in seiner Art einzigen Werkes reiht sich seinen Vorgängern würdig an. In bequemster Weise erhält man hier statistische und technische Auskunft über alle für die Metallurgie und somit auch die Elektrochemie wichtigen Rohmaterialien, die in einzelnen Kapiteln übersichtlich abgehandelt werden. Ein Anhang über Bezugsquellen und ein gutes Register erhöhen die Nützlichkeit und Bequemlichkeit dieses trefflichen technischen Buches. R. A.

Kapillaranalyse. Von F. Goppelsroeder-Basel. Sep. a. d. Verhandl. d. Natf. Ges. Basel. Bd. XIV. 1901. X und 545 Seiten und 59 Tafeln.

Die bekannten Untersuchungen des Verfassers über die Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit des Aufsteigens gelöster Farbstoffe in porösen Stoffen (Filtrierpapier, Wolle u. s. w.), welche durch eine Beobachtung seines Lehrers Schönbein angeregt waren, liegen hier in umfangreicher Zusammenstellung vor. Durch Verfolgung der quantitativen Verschiedenheiten lassen



sich Erkennungs- und Trennungsmerkmale für viele Farbstoffe ableiten, die sich zu einer analytischen Methode von vielfach ausserordentlicher Feinheit verwerten lassen. Die Benutzung des grossen Materials ist durch graphische Wiedergabe in den Tafeln wesentlich erleichtert. R. A.

Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen. Mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanotechnik üblichen Arbeitsweisen. Von Dr. Eduard Jordis. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1901. 137 Seiten, mit 11 Figuren und 2 Tafeln.

Durch die wertvollen Bücher von Langbein, Stockmeier, Pfanhauser sen. und jun. haben die vielen, die Galvanoplastik und Galvanostegie betreffenden Litteraturangaben auf Grund weit reichender praktischer Erfahrungen der Verfasser schon eingehende und sorgfältige Sichtung und willkommenste Ergänzungen gefunden. Im ersten Teil der vorliegenden Schrift macht der Verfasser den Versuch, das auf dem genannten Gebiete, zumal in der Galvanostegie, vorliegende Erfahrungsmaterial durch Anschluss an die modernen Theorieen der Elektrochemie unter weiteren wissenschaftlichen Gesichtspunkten systematisch zu ordnen und im einzelnen zu deuten. Es zeigte sich, dass namentlich die letzterwähnte Absicht nur selten befriedigend gelang, da nur sehr wenige Untersuchungen, welche die in der Galvanostegie benutzten Lösungen genauer kennen lehren, ausgeführt sind. Dadurch ergeben sich zahlreiche wissenschaftliche Probleme, auf welche der Verfasser immer wieder hinweist. Es wird daher jeder, welcher auf dem Gebiete der Galvanotechnik praktisch oder wissenschaftlich arbeitet, aus der vorliegenden Schrift wertvolle Anregung erfahren, zumal die Behandlung des Stoffes unter den gewählten Gesichtspunkten durchgehend eine recht sachgemässe ist.

Nur an wenigen Punkten konnte Referent den Darlegungen des Verfassers nicht ganz zustimmen: So möchte die S. 28 gegebene Erklärung der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse salzsaurer Goldlösungen mit Goldanode nicht erschöpfend sein; denn hier handelt es sich vor allem darum, weshalb unter Umständen Chlor entweicht, ohne Gold zu lösen, unter anderen Bedingungen aber glatte Auflösung der Anode eintritt. Auch dass man das Abblättern des Elektrolytnickels und seine Härte auf einen Wasserstoffgehalt zurückführt, ist zwar eine nicht unwahrscheinliche Hypothese, aber nicht eine feststehende Thatsache, wie man aus der Darstellung des Verfassers schliessen könnte. Dass Referent mit Kohlenanoden aus Sulfatlösungen Nickel darstellte, ist ein Irrtum; ein solches Verfahren ist wegen des starken Angriffs, den die Kohlen erleiden, nicht ausführbar. Auch die Angabe, dass die Gesetzmässigkeiten bei den ammoniakalischen Kobaltlösungen noch nicht gefunden seien, bedarf angesichts der schönen Wernerschen Arbeiten sehr starker Einschränkung. Dass die „Verstählung" von Kupfergalvanos nur in einigen ausländischen Banknoten-Druckereien vorgenommen wird, ist nicht genau; ihr Gebrauch ist viel verbreiteter. Das Zustandekommen des Zinkschwamms führt der Verfasser auf das ja gewiss nicht ganz zu leugnende Auftreten von ZnO_2''-Ionen zurück und meint, dass dann auch das Auftreten des Zinkschwamms in alkalischer Lösung zu verstehen wäre, indem hier an der Kathode schliesslich durch Auftreten von $H^{\cdot}$-Ionen die OH' so weit vermindert werden könnten, dass dadurch auch das Löslichkeitsprodukt von $Zn(OH)_2$ überschritten wird, und diese Verbindung dann, wie in anfangs saurer Lösung, durch ihre Ausscheidung die Schwammbildung bewirkt. Referent vermag nicht einzusehen, wie an der Kathode in alkalischer Lösung während der Elektrolyse die $H^{\cdot}$-Konzentration steigen soll. Auch erscheinen ihm die, allerdings nur in Parenthese, vom Verfasser auf Grund seiner Vorstellung von ZnO_2''-, bezw. ZnO_2H'-Ionen gegebenen, die Binz-Hagenbachschen Beobachtungen über Indigoreduktion an Zink betreffenden Ausführungen nicht ganz zwingend.

Im zweiten Teil seiner Arbeit berichtet der Verfasser über eigene Versuche auf dem Gebiete der Galvanostegie. Er teilt günstige Erfahrungen über die Benutzung milchsäurehaltiger Bäder mit und giebt einige beachtenswerte Winke über galvanotechnisches Arbeiten. Vor allem aber ist er bestrebt, die Lösung der für die Theorie der Galvanostegie wichtigsten Frage anzubahnen: Welcher Art sind die bei der Metallabscheidung an der Kathode sich abspielenden Vorgänge; insbesondere fragt er: wie verläuft der Uebergang eines Metallions aus der Lösung in auf der Kathode erscheinendes Metall? Für den geeignetsten Weg, diese Frage zu beantworten, hält der Verfasser ein sorgfältiges Studium der Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse. Er bedient sich bei seinen Messungen im wesentlichen der Le Blancschen Anordnung, misst die Potentiale von Kathode und Anode je gegen eine Zehntelnormal-Kalomelelektrode. Dabei wird die Konzentration des Elektrolyten an den Elektroden durch Bewegung mittels einer schnell laufenden Pumpe konstant gehalten. Um alle Willkür in der Wahl der zeitlich ja sich etwas ändernden Polarisationswerte auszuschliessen, bestimmt der Verfasser, bei jeder von aussen angelegten polarisierenden Kraft den Verlauf des Kathoden- und des Anodenpotentials in rascher Wiederholung, bis während längerer Zeit Konstanz herrscht. Die so gewonnenen konstanten Werte sind diejenigen, welche einer bleibenden Stromstärke, bezw. unter dem Polarisationswert des Elektrolyten der Stromstärke 0 entsprechen. Es wird in dieser ausserordentlich mühsamen Weise vorläufig — wesentlich wohl, um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu erproben — nur der Verlauf der kathodischen und anodischen Polarisation von 0,1 n. $CuSO_4$-Lösungen an Platindraht-Elektroden und bei polarisierenden Kräften von 0,20 bis 1,4, bezw. 1,6 Volt untersucht und hierbei wesentlich auf den Einfluss der Gasokklusion in den Elektroden Bedacht genommen. Die Versuche erlaubten dabei, auch im einzelnen die Thatsachen zu erkennen, welche die Theorie erwarten lässt. Der Verfasser ist sich ganz klar darüber, dass eine Aenderung im Verlaufe der Polarisationswerte bei gesteigerter elektrolysierender Kraft zwar eine Aenderung in den Vorgängen an der betreffenden Elektrode anzeigt, dass aber vorläufig nur auf spekulativem Wege

vermutet werden kann, welcher Vorgang bei einer bestimmten Polarisationsänderung einsetzt. Er hofft, dass bei der von ihm beabsichtigten Fortsetzung seiner Messungen, durch gleichzeitige genaue chemische Forschungen diese Schwierigkeit zu überwinden sein wird. Ob das möglich sein wird, muss abgewartet werden. In jedem Falle gebührt dem Verfasser Dank dafür, dass er auf eine Fülle von Problemen hingewiesen hat, deren Lösung der wissenschaftlichen Elektrochemie noch bevorsteht.

Hierbei möchte sich Referent die Bemerkung erlauben, dass ihm der vom Verfasser eingeschlagene Weg, dessen grosser Wert damit keineswegs herabgesetzt werden soll, nicht als der allein mögliche erscheint, Fortschritte in der wissenschaftlichen Erkenntnis und deren technischen Nutzanwendung auf dem Gebiete der Galvanotechnik anzubahnen. In der Galvanotechnik kennen wir sehr oft nur die Bedingungen, unter denen ein Verfahren gelingt, wir kennen aber meist nicht oder nicht genau die Grenzen, ausserhalb deren es nicht gelingt, bezw. die Erscheinungen, die dort seinem Gelingen entgegenstehen. Eine Reihe streng systematischer Untersuchungen, welche den Zusammenhang zwischen der chemischen Beschaffenheit und der Temperatur der Lösungen und der Form, Farbe und Reinheit der kathodischen Metallniederschläge und der Stromdichte feststellt, fehlt heute noch ganz; sie würde wohl ebenfalls geeignet sein, wichtige Gesetzmässigkeiten für die galvanischen Metallniederschläge erkennen und vielleicht auch theoretisch deuten zu lassen. F. Foerster.

Lehrbuch der praktischen Physik. Von F. Kohlrausch. Neunte Auflage des „Leitfadens". XXVII und 610 Seiten. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin. 1901. In Original-Leinwandband.

Der für den Physikunterricht wohl aller Länder bahnbrechende Leitfaden der praktischen Physik von Kohlrausch hat seit kurzem eine Doppelexistenz begonnen, nachdem das dauernde Anwachsen des Materials entweder den für den Gebrauch des Anfängers zuträglichen Umfang oder die für die Vorgeschrittenen wichtige Vollständigkeit in allem Nützlichen gefährdete. Mit Rücksicht auf ersteren Gesichtspunkt ist der im Vorjahre erschienene „kleine Leitfaden" entstanden, heute liegt der in letzterem Sinne zum „Lehrbuch" erweiterte Leitfaden in neunter Auflage vor, der an Umfang über das Doppelte des vorigen darstellt. Für unseren Leserkreis, der alltäglich von der Physik Gebrauch zu machen hat, verdient das „Lehrbuch" zweifellos das grössere Interesse. Schon die Erweiterungen gegen frühere Auflagen erstrecken sich vielfach auf die Behandlung gerade physikalisch- und elektrochemischer Probleme, so sind Messungen von Zersetzungsspannungen, von Löslichkeiten auf elektrochemischem Wege, von Potentialsprüngen an umkehrbaren Elektroden, von Dielektrizitätskonstanten von Leitfähigkeiten teils neu aufgenommen, teils erheblich vervollständigt worden. Auch in den Tabellen ist vieles Wichtige hinzugekommen und auf die kritische Auswahl der Daten — wie das Vorwort hervorhebt — besondere Sorgfalt verwendet worden. Der Name des Verfassers bürgt für den Erfolg dieser sehr dankenswerten Bemühung. Für die elektrischen Maasse Ohm, Ampère und Volt sind als neue Zeichen ihre mit einem kleinen Blitz durchquerten lateinischen Anfangsbuchstaben eingeführt worden, deren allgemeine Einbürgerung recht praktisch erscheint. Das sehr willkommene Kapitel über „Technisches" ist ebenfalls um einige nützliche Nummern vermehrt worden.

Einer besonderen Empfehlung kann dieses beste Buch der messenden Physik bei seiner neunten Auflage entbehren. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderung.

Nr. 760. Osaka, jetzt: Göttingen, Reinshäuser Chaussee 34, G.

Ausgetreten.

Nr. 685. Hall, per 30. 6. 01.
„ 281. Heddernheimer Kupferwerk, per 30. 6. 02.
„ 355. Lange, per 30. 6. 02.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 65. 26. September 1901. VII. Jahrgang.

STREUUNG DER STROMLINIEN IN ELEKTROLYTEN.

Von Dr. *W. Pfanhauser* jr.



on elektrolytischen Metallniederschlägen, wie diese in der Galvanostegie gebräuchlich sind, verlangt die Technik, dass diese an den verschiedenen Warenpartieen annähernd gleiche Dicke erreichen, was wieder mit sich bringt, dass das „Decken" des Grundmetalles mit dem Veredlungsmetall an allen Partieen möglichst gleichzeitig zu erfolgen hat. Speziell an komplizierter gestalteten, profilierten Objekten macht sich in vielen Elektroplattierbädern, die eine empirische unrichtige Zusammensetzung besitzen, die Thatsache bemerkbar, dass die Massenverteilung des elektrolytisch ausgeschiedenen Metalles äusserst unregelmässig wird. So z. B. sind hohle Körper in den meisten solcher Bäder nur unter Anwendung von Hilfsanoden im Innern gleichmässig zu elektroplattieren, und sehr wenige Bäder gestatten in solchem Falle die Verwendung plattenförmiger Aussenanoden, ohne dass die äusseren Partieen durch allzu starke Metallfällungen unansehnlich oder ganz unbrauchbar würden, die Innenflächen jedoch den gewünschten widerstandsfähigen Niederschlag erhalten. Selbstredend ist man stets an ein praktisches Maximum gebunden, denn besonders tiefe Objekte grösseren Inhalts können im Inneren solide nur mit Hilfsanoden elektroplattiert werden, eventuell sogar nur unter Zuhilfenahme eines besondereren Rheostaten, der die Potentialdifferenz zwischen Innenraum des Objektes und den Hilfsanoden so zu regulieren erlaubt, dass die gleiche Stromdichte, wie an den Aussenflächen erzielt wird.

Die höchsten Anforderungen aber stellt die Technik an die Brauchbarkeit einer Badzusammensetzung, wenn es sich darum handelt, an profilierten und hohlen Objekten eine Legierung zweier oder mehrerer Metalle von bedeutend verschiedenartiger Lösungstension abzuscheiden, wie z. B. Kupfer und Zink als Messingniederschlag. Um dies durchführen zu können, hat man Bäder-Zusammensetzungen mit guter Stromlinienstreuung zu konstruieren. Bezüglich des Begriffs Stromlinienstreuung vertrete ich eine eigene Anschauung, die nicht nur in der Galvanostegie und Galvanoplastik, sondern in der allgemeinen Elektrochemie anwendbar ist, was mich in dem Glauben bestärkt, für die Erscheinung des gleichmässigen Arbeitens von Elektroplattierbädern die richtige Lösung gefunden zu haben. Jeder, der mit galvanotechnischen Arbeiten zu thun hatte, kennt die Thatsache, dass vorspringende Ecken, ferner Kanten und Spitzen, selbst ganze Flächenteile, welche den Anoden näher hängen, in der gleichen Zeit bedeutend stärkere Metallauflage erhalten, als den Anoden abgewendete Kathodenteile. Der Beobachter wird sich nun leicht erklären, dass dies seinen Grund in dem Umstande hat, dass das Stromlinienfeld (analog einem Kraftlinienfeld zwischen zwei Enden eines magnetischen Kraftlinienstromkreises) nicht auf der ganzen Fläche der Ware homogen ist, d. h. der in Betracht kommende Leitungsquerschnitt innerhalb des Elektrolyten erhält nicht überall die gleiche Stromlinien-Induktion oder Stromliniendichte (pro Flächeneinheit), sondern eine variable.

Einen recht passenden Vergleich möchte ich in der magnetischen Luftinduktion einer Dynamomaschine geben. Die in einer Dynamomaschine pro Polpaar wirksame Kraftlinienzahl, die von einem Schenkel des Magnetgehäuses zum Anker übertritt, ist bekanntlich nur in dem Teil des Luftzwischenraumes gleichmässig verteilt, der vom Polschuh der Maschine und den Ankerblechen gebildet wird: an den Rändern dieses Zwischenraumes treten die Kraftlinien in einem Bogen aus, Pol und Ankereisen miteinander magnetisch verbindend. Dadurch wird der aus den Maschinenabmessungen errechenbare magnetische Leitungsquerschnitt in Luft um etwa 20 % (in normal gebauten Maschinen) vergrössert, die mittlere Induktion dementsprechend verringert. Die Analogie ist nun leicht zu finden. Die Elektroden stellen Pol und Ankerblech vor, der Elektrolyt zwischen den Elektroden entspricht dem Luftzwischenraum in der Dynamomaschine.

Die Ränder der Anoden und Kathoden erhalten eine höhere Stromliniendichte, resp. -Zahl, weil sich der elektrische Leitungsquerschnitt dort vergrössert, und ist das stärkere Anwachsen der Metallfällungen einerseits, eine stärkere Auflösung der Anodenränder anderseits erklärlich. Von dieser Thatsache lässt sich nun aber in der Galvanotechnik vielfach Gebrauch machen, und will ich nur auf die Verstärkung der Auflageflächen der Essbestecke in der Gewichtsversilberung verweisen, wo durch nichtleitende, zwischengelegte Blenden die Stromlinien in gewünschter Weise auf die Kathodenpartieen verteilt werden. Handelt es sich hingegen darum, z. B. eine ebene Fläche gleichmässig stark zu elektroplattieren, so hat man ein homogenes Stromlinienfeld zu schaffen dadurch, dass man einen Rahmen aus nichtleitendem Material vor die zu plattierende Fläche hängt, den Rahmenausschnitt so regelt, dass der verbleibende Zwischenraum zwischen dem der direkten geradlinigen Stromlinienwirkung entzogenen Fläche und dem Blendenrahmen den Stromlinienweg in der Weise vergrössert (in Bezug auf die durch den Rahmen gedeckten Kathodenteile), dass das Potentialgefälle Rahmen-Innenrand und Kathodenflächen-Aussenrand gleich dem Potentialgefälle wird, welches dem homogenen Stromlinienfeld zwischen der abblendenden Rahmenfläche und Kathodenfläche zukommt. Auch durch Herumlegen eines Metallstückes entsprechender Form um den Warenrand, wodurch die gestreuten Stromlinien nach aussen verlegt werden, ist der gleiche Zweck zu erlangen.

Mein Bestreben war seit langem darauf gerichtet, eine Erklärung für die Erscheinung der Stromlinienstreuung zu finden, und liess mich die Materialsammlung eine plausible Anschauung schaffen, die ich nachstehend veröffentliche. Nicht vergessen will ich an dieser Stelle, dass hierzu wesentlich der Gedankenaustausch mit Herrn Dr. Franz Fischer (Freiburg i. B.) zur Ausgestaltung beitrug, und hoffe ich, dass es gelingen wird, zahlenmässige Beweise für die Richtigkeit dieser Auffassung zu gewinnen. Es war die Thatsache auffallend, dass saure Lösungen schlechter streuten als neutrale oder alkalische, bezw. cyankalische, und lag die Annahme nahe, den Wasserstoff-Ionen eine bestimmte Modifikation der Metallausscheidung zuzuschreiben. Meine Ansicht geht dahin, die Grösse der Entladepotentialdifferenz als ein Maass für die Stromlinienstreuung anzusehen, und fand ich diese Ansicht an der Hand der Erscheinungen bestätigt. Ist $p_{\varkappa}'$ das Entladepotential der abzuscheidenden Metall-Ionen, $p_{\varkappa}''$ das der Leitsalzkationen, so ist die in Frage kommende Differenz

$$\Delta p_{\varkappa} = p_{\varkappa}'' - p_{\varkappa}'.$$

Ist der Badwiderstand der Lösung W und die zur Ueberwindung Ohmschen Widerstandes nötige Potentialdifferenz p_0, so streut die Lösung auf eine solche Strecke in den Hohlraum von Kathoden, resp. um eine solche Strecke, welche der Kathoden-Entladepotentialdifferenz gleichkommt. Es besteht somit der Gleichgewichtszustand

$$\Delta p_{\varkappa} = i \cdot W = p_0,$$

und die gestreuten Stromlinien auf einem bestimmten Flächenstück der Kathode, für die ich den Totalwert i einführe, ist

$$i = \frac{\Delta p_{\varkappa}}{W} = \frac{p_{\varkappa}'' - p_{\varkappa}'}{W}.$$

Nachdem der Badwiderstand W sich aus der Elektrodenentfernung l in Decimeter und dem spezifischen Badwiderstand W_s in Ohm berechnen lässt mit

$$W = \frac{W_s \cdot l}{q},$$

worin q der Leitungsquerschnitt in Quadratdecimetern ist, so ist die an jedem einzelnen Flächenstück jeweilig herrschende Stromliniendichte

$$\frac{i}{q} = SD = \frac{\Delta p_{\varkappa}}{W \cdot q} = \frac{\Delta p_{\varkappa}}{l \cdot W_s},$$

d. h. es entfallen um so mehr gestreute Stromlinien auf ein Flächenstück, je grösser die Differenz der Kathoden-Entladepotentiale ist, je kleiner die Elektrodenentfernung, resp. das Verhältnis der Elektrodenentfernungen (bezogen auf den der Anode entferntesten Punkt und den ihr nächstliegenden Punkt der Kathode) und je kleiner der spezifische Badwiderstand ist. Nachdem aber die Elektrodenentfernung aus praktischen Gründen nicht überall so klein als nötig wäre zu nehmen ist, hat man in der Art der Ionisierung und der Art der Bestandteile einer Lösung, sowie in der Grösse des spezifischen Badwiderstandes ein Mittel, die Streuung derart

voraus zu bestimmen, dass das betreffende Bad wirklich in Hohlräume und Ueberbiegungen herum u. s. w. arbeitet.

Am schwierigsten gestaltete sich diese Arbeit bei der Aufstellung der Rezepte für ein Messingbad. Praktische Versuche haben ergeben, dass das saure schwefligsaure Natron $NaHSO_3$ ein Salz ist, bei dessen Zusatz die gleichzeitige schöne Ausscheidung von Kupfer und Zink als Messing ermöglicht wird. Obschon sowohl von Stockmeier[1]) sowie von Jordis[2]) in ihren beiden Werken nach stöchiometrischer Berechnung erklärt wurde, dass beim Zusammengiessen von Soda mit der Lösung des sauren schwefligsauren Natrons neutrales schwefligsaures Natron entstehen müsse, liegt der Fall dennoch anders, und haben mich meine Versuche gelehrt, dass ein kleiner Teil von freier schwefliger Säure in der Lösung bestehen muss und in solcher Lösung die gleichzeitige Abscheidung dieser beiden elektrochemisch so verschiedenen Metalle möglich ist. Die Kathodenentlade-Potentialdifferenz beträgt nämlich in solcher Lösung etwa 0,075 Volt, und ist das Entladepotential des Zink kleiner als das des Kupfers.

Auch die vielfach vertretene Ansicht ist nicht stichhaltig, dass bei schwächerem Strome rötliches Messing, bei höheren Stromdichten grünliches Messing resultiert, sondern maassgebend ist die Stellung des Kupfers zum Zink in der Grösse ihrer Kathoden-Entladepotentiale. Das leitende Kation ist in Messingbädern vorzugsweise $K^{\cdot}$. Ist die Differenz der Entladepotentiale K und Cu grösser als die von K und Zn, so erhalten wir grünliches Messing und an den Rändern, vorspringenden Teilen u. s. w. entsteht eine rötlichere Messinglegierung; im umgekehrten Falle ist rötliches Messing erhältlich, und nur Stellen mit hoher Stromdichte werden gelb.

In einer Lösung, welche saures schwefligsaures Natron enthielt, war es mir möglich, Rohre von ziemlich enger Oeffnung selbst im Innern tadellos zu vermessingen, und wird sich jedermann überzeugen können, dass bei Weglassung der schwefligen Säure, die allerdings etwas Blausäure in Freiheit setzt (aus den Cyandoppelmetallprodukten), die gleichmässige, schöne Messingfarbe nicht zu erreichen ist. Aehnlich liegt der Fall beim cyankalischen Kupferbad, und ist die Thatsache bemerkenswert, dass diese Niederschläge glänzend aus dem Bade kommen, speziell ist dies beim Kupfer interessant, während bekanntlich bei dem aus sauren Lösungen ausgeschiedenen Kupfer krystallinisches Gefüge erkenntlich ist. Die aus cyankalischen Bädern erhaltenen Niederschläge besitzen hingegen eine kleinere Zugfestigkeit, was durch die Annahme des Wasserstoffgehaltes erklärlich erscheint.

Interessant ist die Verringerung der Stromlinienstreuung in Nickelbädern durch ganz geringe Zusätze freier Mineralsäure, was durch das Vorhandensein von Wasserstoff-Ionen erklärlich wird, welche sich leichter entladen als die Nickelkationen, demnach in vertieften Stellen die Nickelausscheidung gänzlich vereiteln. Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass ich auch der Verschiedenartigkeit der Streuungsverhältnisse die Art der Metallfällung, als glänzend, matt, schwammig, tendritenförmig u. s. w., zuschreibe.

(Eingegangen: 31. August.)

1) Siehe Dr. Hans Stockmeier, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. 1899.

2) Siehe Dr. Eduard Jordis, Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen. 1901.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen. R. Luther. I. Abhandlung (gemeinsam mit D. R. Wilson), Zeitschr. f. physikal. Chemie **34**, 488—494 (1900); II. Abhandlung, Zeitschr. f. physikal. Chemie **36**, 384—404 (1901). Die Arbeit, d. h. die Aenderung der freien Energie beim Uebergang eines hylotropen Systems, das drei Oxydationsstufen haben kann, von der niedrigsten (N) zur höchsten (H) Oxydationsstufe sei A_{NH}, von der niedrigsten zur mittleren $(M) = A_{NM}$ und von der mittleren zur höchsten A_{MH}; dann ist nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie

$$A_{NM} + A_{MH} = A_{NH},$$

oder in elektrischem Maass ausgedrückt, da $N + aF = M$, $M + bF = H$ und $N + (a+b)F = H$

ist, worin $F = 96630$ Coulombs, a und b positive ganze Zahlen sind, ergiebt sich die elektromotorische Kraft π des Oxydationsvorganges

$$aF\pi_{NM} + bF\pi_{MH} = (a + b)F\pi_{NH}$$

$$\pi_{NH} = \frac{a\pi_{NM} + b\pi_{MH}}{a + b}.$$

Man sieht, dass die E. M. K. der direkten Oxydation von der niedrigsten zur höchsten Oxydationsstufe nicht etwa die Summe der anderen beiden E. M. K. ist, sondern zwischen ihnen liegt. Verff. haben zwei Fälle experimentell untersucht, bei denen alle drei Oxydationsvorgänge direkt gemessen werden konnten, und zwar den Fall

NM . . . $Cu_{met.} + Cl' + 1\,F = CuCl_{fest}$
MH . . . $CuCl_{fest} + 1\,F = Cu^{\cdot\cdot} + Cl'$
NH . . . $Cu_{met} + 2\,F = Cu^{\cdot\cdot}$

und den analogen Fall mit Brom statt Chlor. Hier ist $a = b = 1$. Die galvanischen Ketten, die zur Ermittlung der drei π-Werte gemessen wurden und eine sehr gute Konstanz und Reproduzierbarkeit aufwiesen, bestanden aus der Normalelektrode und den Halbelementen für

1. $NM: Cu \mid CuCl \mid KCl$-Lösung, gesättigt mit $CuCl_{fest}$ —,
2. $MH: Pt \mid CuCl \mid CuSO_4$-Lösung, gesättigt mit $CuCl_{fest}$ —,
3. $NH: Cu \mid CuSO_4$.

Die Messungen ergaben für das Potential „Elektrode-Elektrolyt“:

			Volt
π_1	für	$Cu_{met.}$, $CuCl_{fest}$, KCl ($v = 20$)	—0,4870,
π'_1	„	$Cu_{met.}$, $CuBr_{fest}$, KBr ($v = 20$)	—0,4055,
π_2	„	$Pt_{met.}$, $CuCl_{fest}$, $CuSO_4$, KCl ($v = 20$)	—0,6375,
π'_2	„	$Pt_{met.}$, $CuBr_{fest}$, $CuSO_4$, KBr ($v = 20$)	—0,7205,
π_3	„	$Cu_{met.}$, $CuSO_4$ ($v = 20$)	—0,5640.

Aus der obigen Gleichung berechnet sich unter Berücksichtigung, dass bei den Elementen$_2$ die Halogenkonzentration 0,925, bei den Elementen$_1$ dagegen 0,93 betrug,

aus π_1 und π_2 . . π_3 zu —0,5632 Volt,
aus π'_1 und π'_2 . . π_3 „ —0,5640 „
beobachtet . . . π_3 „ —0,5640 „

Die Alkalihalogene dienten zur Vermeidung einer E. M. K. zwischen den Flüssigkeiten. Ihr Zusatz hat auf die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration keinen Einfluss, wie zum Ueberfluss durch kolorimetrische Messungen festgestellt wurde. Durch die Versuche bestätigt sich auch die Folgerung aus der Nernstschen Theorie, dass das Anion auf den Potentialsprung Metall-Metallsalzlösung keinen Einfluss hat. Sämtliche Messungen sind bei Zimmertemperatur, in der Nähe von 25°, ausgeführt. Die E. M. K. von

$$Cu \mid CuBr_{fest} + KBr\ (v = 20\ L)$$

stimmt mit derjenigen von Frl. Immerwahr (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **24**, 269 [1900]; Jahrbuch f. Elektroch. **7**, 201) sehr gut überein (0,4055, resp. 0,404), nicht jedoch die E. M. K. von $Cu \mid CuCl — Cl'$ ($v = 20$), wo Frl. Immerwahr 0,465, Luther und Wilson 0,487 fanden. Luther wiederholte die Messung unter genauer Innehaltung der von Immerwahr angegebenen Bedingungen, konnte aber immer nur seinen Wert (± 1,5 Millivolt) wiederbekommen.

In der zweiten Arbeit wendet Luther zunächst obige Betrachtungen auf Chrom an, das durch die bekannten Passivitätserscheinungen besonderes Interesse verdient. Leider liegen hier aber noch Unsicherheiten vor, die eine einwandsfreie Anwendung auf die Chromoxydation verhindern. Trotzdem seien hier, weil an sich interessant, die bisher bekannt gewordenen Messungen über den Potentialsprung bei der Auflösung des Chroms wiedergegeben.

Hittorf fand die Polarisation der Zelle

$$Cr_{met.} \mid H_2CrO_4 \mid Pt$$

unabhängig von der Stromdichte zu 0,78 Volt, und da nach Luthers Messungen am Platin sich das Wasserstoffpotential —0,2 Volt einstellt, ist die E. M. K. des Vorganges

$$Cr_{met.} + 4\,H_2O + 6\,(+) \rightarrow CrO'' + 8\,H^{\cdot}$$

zu etwa —1,0 Volt anzunehmen. Luther fand nur an einem Chromstück —0,85 Volt, sonst war das Potential stets höher, etwa 1,6 bis 1,8 Volt. Die Auflösung von Chrom zu Chromilon entspricht nach Hittorf einer E. M. K.

$$Cr_{met.} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} = +0{,}2 \text{ Volt}.$$

Ferner fanden Bancroft (Neumann, Zeitschrift f. physikal. Chemie **14**, 210 [1894]) und Hittorf in Uebereinstimmung

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O \rightarrow CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} = -1{,}4 \text{ Volt};$$

da aber Chromat unter Bildung von Chromisalz Chlor aus seinen Chloridverbindungen zu freiem Chlor zu oxydieren vermag, ist trotz dieser Uebereinstimmung für den Vorgang ein wesentlich höheres Potential anzunehmen, vielleicht —1,9 bis —2,0 Volt, die zur Oxydation von Chromisalz zu Chromat erforderlich sind. Luther glaubt, dass geringe Einstellungsgeschwindigkeit, also grosse Polarisation, den kleinen Wert von —1,4 verursachen. Wendet man diese Zahlen

1. $Cr_{met.} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ . . . . $= +0{,}2$ Volt,
2. $Cr_{met.} \rightarrow CrO_4''$ . . . $= -0{,}9$ „
3. $Cr^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4''$ . . . . $= -2{,}0$ „

in der obigen Formel an, so erhält man

$$\pi_{Cr \rightarrow CrO_4''} = \frac{\pi_{Cr \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}} + \pi_{Cr^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4''}}{2} = \frac{+0{,}2 - 2{,}0}{2} = -0{,}9$$

in guter Uebereinstimmung. Chrom kann noch folgende weitere Oxydationsvorgänge aufweisen:

4. $Cr_{\text{met.}} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot}$ . . . . $= + 0{,}3$ Volt,
5. $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ . . . . . . $= + 1{,}1$ „
6. $Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow CrO_4''$ . . . . . $= - 1{,}4$ „

Bei 3., 5. und 6. würde sich die Chromelektrode nicht an der Reaktion beteiligen, sondern als unangreifbare Elektrode wirken. Luther schliesst sich der Auffassung Hittorfs, dass die Reaktion $Cr_{\text{met.}} \rightarrow CrO_4''$ kein umkehrbarer Vorgang, also der zweite Hauptsatz auf ihn nicht anwendbar sei, nicht an, da die bisher unrealisierte Umkehrung zwar schwierig (wahrscheinlich wegen schnell verlaufender Nebenreaktionen), aber nicht unmöglich sei. Jedenfalls bedarf dieser Fall eingehenderer Durcharbeitung.

Man kann bei solchen Oxydationsvorgängen über mehrere Oxydationsstufen allgemein zwei typische Fälle unterscheiden. Es stellt sich entweder freiwillig die mittlere Oxydationsstufe ein, wie im Falle des Eisens. Bei der Berührung des metallischen Eisens mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen bildet sich $Fe^{\cdot\cdot}$-Salz, was natürlich auch in einem entsprechend aufgebauten Element stattfindet. In anderen Fällen, z. B. $Cu_{\text{met.}}$, $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ ist die mittlere Stufe ein stärkeres Oxydationsmittel als die höhere, und ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigere Stufe, da ja Cuprosalze freiwillig in Kupfer und Cuprisalz zerfallen können, so dass man durch Oxydation ein stärkeres Reduktionsmittel erhalten kann (Cu zu $Cu^{\cdot}$), und durch Reduktion ein stärkeres Oxydationsmittel ($Cu^{\cdot\cdot}$ zu $Cu^{\cdot}$). Der erstere Fall ist der bei weitem häufigere, doch finden sich für den zweiten Fall ebenfalls viele Beispiele:

Cuprosalz → Cuprisalz + Cu,
Alkalische Stannolösung → alkalische Stannilösung + Sn,
Mercurosulfid → Mercurisulfid + Hg,
Mercurojodid → Mercurijodid + Hg,
Aldehyd → Alkohol + Säure,
Chlorat → Perchlorat + Chlorid,
Wismutoxydul → Wismutoxyd + Bi,
Indiummonochlorid → Indiumtrichlorid + In,
Indiumdichlorid → Indiumtrichlorid + In,
Oxalsäure → Kohlenoxyd + Kohlensäure,
Oxalsäure → Ameisensäure + Kohlensäure,
Mangansäure → Permangansäure + Mangansuperoxyd,
Aurochlorid → Aurichlorid + Au,
Wasserstoffsuperoxyd → Wasser + Sauerstoff u. s. w.

Da die Oxydations-, resp. Reduktionsstärke von der Konzentration der Ionen abhängt, so muss man eine Konzentration finden können z. B. in dem System Cu, $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$, bei der Gleichgewicht vorhanden ist, d. h.

$$\pi_{N \rightarrow M} = \pi_{M \rightarrow H} = \pi_{N \rightarrow H}$$

sein muss. Verf. prüfte das realisierbare Gleichgewicht $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ und erreichte dasselbe von beiden Seiten übereinstimmend, doch sind die Zahlen nicht mit den Bodländerschen Zahlen (siehe diese Zeitschrift **7**, 160) in Uebereinstimmung.

	Bodländer	Luther
$\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{(Cu^{\cdot})^2}$ beim Gleichgewicht mit Cu	$1{,}4 \cdot 10^4$	$1{,}5 \cdot 10^6$
$Cu^{\cdot} \cdot Cl'$ beim Gleichgewicht mit festem $CuCl$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$
$Cu^{\cdot} \cdot Br'$ beim Gleichgewicht mit festem $CuBr$	—	$8{,}2 \cdot 10^{-9}$
$\pi_{Cu \rightarrow Cu^{\cdot}}$ in Volt	$-0{,}71 - 0{,}058 \cdot \log Cu^{\cdot}$	$-0{,}79 - 0{,}058 \cdot \log Cu^{\cdot}$
$\pi_{Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}}$ in Volt	$-0{,}48 - 0{,}058 \cdot \log \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot}}$	$-0{,}43 - 0{,}058 \cdot \log \frac{Cu^{\cdot\cdot}}{Cu^{\cdot}}$

Da beim Gleichgewicht die drei E. M. K. gleich sein sollen, so muss sich Cu gegen eine Lösung im Gleichgewicht ebenso verhalten, wie eine unangreifbare Elektrode. Als solche kann man sowohl Platin, Kohle, als auch Silber, Quecksilber benutzen, letztere beiden insofern, als in der Cupri-Cupro-Lösung nach der Gleichungen

$$Ag + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + Ag^{\cdot} \text{ und } Hg + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot} + Cu^{\cdot}$$

die Konzentration der $Ag^{\cdot}$-, resp. $Hg^{\cdot}$-Ionen von dem Konzentrationsverhältnis $Cu^{\cdot} : Cu^{\cdot\cdot}$ abhängt. Messungen der Elektroden Cu, Pt, Au, Ag und Hg in einer schwefelsauren, mit Kupfer ins Gleichgewicht gebrachten Cuprisalz-Lösung ergaben nach kuzer Zeit (auch wenn sie vorher anodisch polarisiert wurden) die gleiche E. M. K. $-0{,}593 \pm 0{,}001$ Volt.

Zum Schluss bringt Luther als Beispiel für die eingangs wiedergegebenen Formeln die Bestimmung der E. M. K. $Hg - HgCl_2$, die er zu $-0{,}750$ Volt berechnet. Aus dieser Zahl berechnet Luther die Dissociationskonstante des $HgCl_2$:

$$\frac{Hg^{\cdot\cdot} \cdot (Cl')^2}{HgCl_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-14},$$

während sie sich aus Löslichkeitsmessungen von $AgCl$ in $HgNO_3$ zu $0{,}18 \cdot 10^{-14}$ berechnet.

H. D.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die **elektrische Schnellbahn Hamburg-Berlin,** 286 km. Fertiger Entwurf von A. Petzenburger. Fahrplan, Stromzuleitung und Stromabnehmer, Kostenanschlag für Anlage und Betrieb u. s. w. Verlag von Grabow, Hamburg. Obgleich täglich drei Züge mehr verkehren als jetzt und um 40% schneller fahren, werden nach dem Kostenanschlag etwa 16000 Mk. gespart. Dabei sind Zinsen und Amortisation der Anlagekosten (10 Mill. Mark) eingerechnet, ferner für die ganze Fahrzeit die

in der Anzugsperiode erforderliche Kraft in Ansatz gebracht und schliesslich die Arbeit, die die Anlage ausser der Fahrzeit leisten kann, nicht berücksichtigt, so dass der Betrieb wahrscheinlich noch viel billiger als der berechnete, 1046707 Mk., sein dürfte.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin, sandte uns eine mit vielen Abbildungen versehene Broschüre über **elektrische Reklamebeleuchtung**, sowie einen Prospekt über **Windrichtungsanzeiger** nach dem Drehfeldfernzeiger-System, das alle möglichen Zeigerstellungen zuverlässig auf grössere Entfernungen zu übertragen gestattet.

Friedberg in Hessen bei Frankfurt a. M. Gewerbe-Akademie. Mit der Bitte um Aufnahme wurde uns folgende Notiz zugesandt: Die hier unter der Leitung des Direktors Schmidt stehende Gewerbe-Akademie eröffnet am 29. Oktober d. J. neue akademische Kurse für Maschinen- und Elektro-Ingenieure, sowie für Bau-Ingenieure und chemische Industrie u. s. w. Eine mittlere Fachschule (Technikum) für Maschinen- und Elektro-Techniker (unter leichteren Aufnahme-Bedingungen) ist gleichfalls mit der Anstalt verbunden. Dass dieses polytechnische Institut einem wirklichen Bedürfnis namentlich solcher besseren Kreise entspricht, die eine gediegene und weitergehende Ausbildung wünschen, als man solche an den zahlreichen sogen. Technikums zu erreichen vermag, beweist unter anderem auch die grosse Zahl der bisherigen Anmeldungen, welche noch täglich in starker Weise zunehmen. Da kürzlich noch Parallelkurse eingerichtet wurden, so können Anmeldungen wahrscheinlich noch bis Ende Oktober entgegengenommen werden.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 1. August 1901:

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rössler, Frankfurt a. M., Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle; Zus. zur Anm. D. 10975. D. 11299 vom 12. 2. 00. Kl. 12k.

Bullier & Société des Carbures Metalliques, Paris, Verfahren zur Rückkohlung von Flusseisen mittels Calciumcarbids oder eines anderen Alkali-Erdcarbids. B. 28208 vom 11. 12. 00. Kl. 18b.

Knickerbocker Trust Company, New York, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Zusammenpressen von fein zerteiltem Blei. K. 19377 vom 24. 3. 00. Kl. 21b.

Bremer, Neheim a. Ruhr, Verfahren zum Löten und Schweissen von Metallen mittels elektrischen Lichtbogens. B. 27396 vom 27. 7. 00. Kl. 21h.

v. Zelewski, Kunigundenhütte bei Kattowitz, O.-Schl., Schlesischer Zink-Destillierofen. Z. 3267 vom 13. 5. 01. Kl. 40a.

Edison, New Jersey, Verfahren und Einrichtung zum Sieben feiner Stoffe. E. 6976 vom 8. 5. 00. Kl. 50d.

Am 5. August 1901:

Gebr. Douglas, Strehla a. E., Verfahren zur Verhütung des Entweichens von Siliciumfluorid bei der Aufschliessung von Phosphaten. T. 6302 vom 3. 3. 99. Kl. 16.

Dercum, Philadelphia, Zweiflüssigkeitsbatterie mit durch ein Diaphragma von der Erregerflüssigkeit getrennter, aus einem Bichromat und Schwefelsäure bestehender Depolarisationsflüssigkeit. D. 10667 vom 14. 5. 00. Kl. 21b.

Morani, Rom, Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. M. 18361 vom 2. 7. 00. Kl. 21h.

Gerhardi & Co., Lüdenscheid, Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. G. 15489 vom 16. 3. 01. Kl. 48a.

Polzenius, Frankfurt a. M., Verfahren zum Löten von Aluminium und dessen Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen. P. 11459 vom 4. 4. 00. Kl. 49f.

Am 8. August 1901:

Ostrejko, Satkuny bei Kowno, Verfahren zur Gewinnung von für Entfärbungszwecke geeigneter Kohle. O. 3438 vom 10. 7. 00. Kl. 12d.

Am 12. August 1901:

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid. B. 25264 vom 22. 7. 98. Kl. 12i.

Skoglund, Brooklyn, V. St. A., Verfahren zur Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitrat-Gemisches. S. 14685 vom 5. 3. 01. Kl. 12k.

Caspar, Ründeroth, und Oertel, München, Manganarmer, gegebenenfalls auch Nickel enthaltender Chromsiliciumstahl nebst Verfahren zu seiner Herstellung. C. 8214 vom 24. 4. 99. Kl. 18b.

Am 15. August 1901:

Garassino, Turin, Sammlerelektrode, deren aus gelochtem Metallblech hergestellter Masseträger die wirksame Masse kastenartig umschliesst. G. 14536 vom 30. 5. 00. Kl. 21b.

Zickwolff, Fenne a. d. Saar, Verschmelz- und Aufwärmofen. Z. 3137 vom 4. 12. 00. Kl. 32a.

Am 19. August 1901:

Kontinentale Hochofengas-Ges. m. b. H., Dortmund, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid; Zus. z. Pat. 108174. C. 9728 vom 21. 3. 01. Kl. 12i.

Am 22. August 1901:

Frank, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Röhren, Hülsen, Drähten, Stäben und dergl. aus zwei oder mehreren Metallen. F. 13865 vom 26. 2. 01. Kl. 7b.

Palas, Cotta & Gouin, Marseille, Frankr., Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. P. 11731 vom 13. 7. 00. Kl. 12n.

Sächsische Akkumulatoren-Werke, A.-G., Dresden-A., Formierflüssigkeit für aus Blei bestehende Sammlerelektroden ohne Pastung. S. 13699 vom 23. 5. 00. Kl. 21b.

Schweizer Accumulatorenwerke Tribelhorn. A.-G., Olten, Schweiz, Verfahren zur Herstellung



von doppelpoligen Gefässelektroden von bedeutenden Grössenverhältnissen. Sch. 15879 vom 17. 4. 00. Kl. 21 b.

Vörg, München, Sammelelektrode mit gitterartig durchbrochenem und von einem Rahmen umschlossenen Masseträger. V. 4043 vom 31. 3. 00. Kl. 21 b.

Chavarria-Contardo, Sevres, Durch Bestrahlung wirkender elektrischer Ofen mit kontinuierlicher Beschickung. C. 9261 vom 25. 8. 00. Kl. 21 h.

Am 26. August 1901:

Jacob, Leipzig, Verfahren, Galvanos durch Hintergiessen für Prägformen verwendbar zu machen. J. 5413 vom 22. 9. 99. Kl. 71 c.

Am 29. August 1901:

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. S. 13992 vom 24. 8. 00. Kl. 12i.

Talbot, Pencoyd, Flamm-, Schmelz- u. s. w. Ofen. T. 7241 vom 22. 11. 00. Kl. 24 c.

Am 2. September 1901:

Chavarria-Contardo, Sevres, Elektrischer, durch Lichtbogen-Bestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne. C. 9692 vom 4. 3. 01. Kl. 21 h.

Patenterteilungen.

Erteilt am 26. August 1901:

Kamps, Menden i. W., Verfahren zum Isolieren von elektrotechnischen Zwecken dienenden Eisenblechen. Nr. 123980 vom 1. 1. 01. Kl. 21 g.

Am 2. September 1901:

Carmichael, Boston, Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. Nr. 124404 vom 28. 5. 99. Kl. 12h.

Künstner, Obersedlitz, Verfahren zur Erzeugung von Krystallsoda. Nr. 124405 vom 18. 3. 00 Kl. 12l.

Käppel, Mannheim, Verfahren zur Gewinnung technisch reiner Chlorzinklösungen aus mit Chlornatrium verunreinigten Chlorzinklaugen. Nr. 124406 vom 14. 3. 00. Kl. 12n.

Eschmann, Magdeburg, Verfahren zum Härten von Stahl. Nr. 124361 vom 6. 1. 00. Kl. 49f.

Martin, Paris, Verfahren zur Herstellung von Eisen- oder Stahlblech mit einem einseitigen oder beiderseitigen Ueberzuge von Kupfer. Nr. 124387 vom 1. 7. 00. Kl. 49i.

Akkumulatoren-Werke Oberspree, A.-G., Oberschönweide, Verfahren zur Herstellung von gerippten Akkumulatorenplatten; Zus. zu Pat. 94654. Nr. 124388 vom 10. 4. 00. Kl. 49i.

Dillan, Berlin, Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit ozonisierter Luft oder anderen ozonhaltigen Gasgemischen. Nr. 124238 vom 28. 7. 99. Kl. 85a.

Cantenot, Lons le Saunier, Apparat zum kontinuierlichen Verdampfen von Salzlösungen. Nr. 124239 vom 17. 10. 00. Kl. 89e.

Aenderungen in der Person des Inhabers.

La Métallurgie Nouvelle, Soc. anon., Paris, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure. Nr. 109484. Kl. 12.

Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen-Ruhr, Verfahren zur Darstellung von Metallen oder Legierungen. Nr. 113037. Kl. 40a.

The Mond Nickel Comp., Lim., London, Gewinnung von Nickel. Nr. 57320. Kl. 40.

— Verbesserung an Apparaten zur Behandlung von Nickelerzen und anderen nickelhaltigen Materialien mittels Kohlenoxyd. Nr. 95417. Kl. 40.

— Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Nickel aus Nickelcarbonyl. Nr. 98643. Kl. 40.

— Verfahren zum Vernickeln und zur Herstellung von Gegenständen und Abdrücken von Nickel. Nr. 57637. Kl. 48.

Société Anon. d'Études Electro-Chimiques, Genf, Verfahren zur Darstellung von Kaliumchlorat unter Anwendung von Zinkoxyd. Nr. 81804. Kl. 75.

Acker Process Parent Company, Niagara Falls, Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zusatz zu Pat. 117358. Nr. 119361. Kl. 12l.

INDUSTRIE- UND GEWERBE-AUSSTELLUNG

für Rheinland, Westfalen und benachbarte Bezirke, verbunden mit einer deutsch-nationalen Kunstausstellung zu Düsseldorf vom 1. Mai bis 20. Oktober 1902.

Die Leitung der Düsseldorfer Ausstellung giebt soeben eine illustrierte Broschüre über das Unternehmen heraus, die Anspruch auf besondere Beachtung erheben kann. Sie schildert die Stadt Düsseldorf und die Bedeutung der grossen Ausstellung selbst. Reicher Bilderschmuck ziert das kleine Werkchen. Neben vielen anderen Abbildungen werden die Porträts des Protektors, der Ehrenvorsitzenden und der leitenden Personen der Ausstellung wiedergegeben, und ein mit peinlicher Genauigkeit gearbeitetes Panorama bietet einen Gesamtüberblick aus der Vogelschau über das Ausstellungsgelände, welches sich 2 km weit am Ufer des Rheines entlang zieht. Der Text der Broschüre giebt genauen Aufschluss über das, was die Ausstellung bieten wird, und über die Motive, die zur Veranstaltung derselben geführt haben. Der Gedanke des Unternehmens beruht auf folgender nationalen Erwägung: Rheinland und Westfalen sind als die industrie- und gewerbereichsten Provinzen Deutschlands bekannt. Kein irgend beachtenswerter Industriezweig fehlt hier, fast jeder wird in diesen Provinzen betrieben. In einer Ausstellung zu Düsseldorf können die Provinzen Rheinland und Westfalen als Repräsentantinnen des deutschen Gewerbefleisses auftreten und den Beweis liefern, dass nicht Furcht vor einer Niederlage sie von der Pariser und anderen Weltausstellungen zum Teil ferngehalten hat, sondern dass für diese Nichtbeteiligung die Gründe auf einem ganz anderen Gebiete liegen, und dass in erster Linie der Raummangel in Paris maassgebend war. Wurde doch schliesslich der ganzen deutschen Eisen- und Maschinenindustrie in Paris nicht einmal so viel Raum zur Verfügung gestellt, als die Firma Krupp allein für sich beansprucht hatte. In Düsseldorf kann die Industrie und das Gewerbe zeigen, dass wir erwerbsfähig auf dem Weltmarkte sind, dass wir den friedlichen Wettbewerb mit anderen Nationen nicht nur nicht scheuen, sondern dass wir auf manchen Gebieten grössere und besondere Leistungen aufzuweisen haben, als andere Nationen

Das Ausland hat diesen Gedanken sehr wohl begriffen, denn es widmet der Düsseldorfer Ausstellung ein ganz hervorragendes Interesse. Eine grosse Reihe der hervorragendsten technischen Gesellschaften des Auslandes haben beschlossen, im Ausstellungsjahre ihre Kongresse in Düsseldorf abzuhalten. Die Düsseldorfer Ausstellung ist gerade in der gegenwärtigen Zeit der wirtschaftlichen Depression eine Notwendigkeit, denn sie ist geeignet, dem Inlande und dem Auslande zu zeigen, welche Kraft und welche Leistungsfähigkeit dem deutschen Gewerbe und der deutschen Industrie innewohnt.

Die Ausstellung umfasst folgende Gruppen:

1. Bergbau und Salinenwesen, 2. Hüttenwesen, 3. Metallindustrie, 4. und 5. Maschinenwesen und Elektrotechnik, 6. Transportmittel, 7. Chemische Industrie, 8. Nahrungs- und Genussmittel und Apparate für ihre Herstellung, 9. Stein-, Thon-, Porzellan-, Cement- und Glaswaren, 10. Holz- und Möbelindustrie, Hauseinrichtungen, 11. Galanterie- und Kurzwaren, 12. bis 15. Textil-, Leder-, Gummi-, Asbest-, Papierindustrie u. s. w., 16. Polygraphische Gewerbe, 17. Wissenschaftliche Instrumente, 18. Musik, 19. Bau- und Ingenieurwesen, 20. Unterricht, 21. Gesundheitspflege und Wohlfahrtseinrichtungen, 22. Sport, 23. Gartenbau, 24. Land- und Forstwirtschaft, 25. Kunstgewerbe.

NEUE BÜCHER.

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. I. Heft: Die Phasenlehre. Systeme aus einer Komponente. Von W. H. Bakhuis Roozeboom. Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1901. XIII und 221 Seiten mit 54 Abbildungen.

Eine zusammenfassende Darstellung der heterogenen Gleichgewichte chemischer Stoffe auf Grund der Phasenlehre von der Hand eines ihrer erfolgreichsten Erforscher darf allgemeinsten Interesses sicher sein. Und in der That bietet das vorliegende I. Heft eine prächtige Darstellung alles des chemischen Materials, welches einer phasentheoretischen Behandlung bereits unterzogen oder auch nur zugänglich war. Man erstaunt, wie vielerlei von Neuem und Interessantem diese gründliche Durchackerung dem erfahrenen Autor als Ausbeute ergiebt, und wie seine kundige Hand in manchem undurchsichtigen Wirrwarr Ordnung und Klarheit zu schaffen verstanden hat. Die Behandlung des Stoffes ist zum Vorteil der Anschaulichkeit ganz wesentlich an der Hand von Kurvendiagrammen durchgeführt worden, wogegen die rein mathematische Behandlung zurücktritt, der ja überhaupt die Phasenchemie zur Erreichung quantitativer Resultate nur sehr beschränkt zugänglich ist.

Die Einleitung bildet eine sehr gelungene Darlegung der Gibbsschen Phasenlehre; das Buch selbst ist den heterogenen Gleichgewichten zwischen den verschiedenen möglichen Phasen eines Stoffes gewidmet; es werden also behandelt die Erscheinungen der Verdampfung, Sublimation, Schmelzung, allotroper und isomerer Umwandlungen mit den verschiedenen Tripelpunkten, und zwar unter sehr vollständiger Beibringung alles theoretisch interessanten Materials, so dass man in dem Buche geradezu eine „Phasenchemie" erblicken kann. Seine Brauchbarkeit in diesem letzteren Sinne wird noch erhöht durch ein Sachregister, welches lediglich die chemischen Stoffe aufführt und dessen Umfang allein schon von der Vollständigkeit des Inhalts Zeugnis ablegt.

Wenn hinzugefügt wird, dass die Darstellung anregend ist, der Inhalt vielerlei Neues enthält und alle aktuellen Fragen dieses Gebietes in sorgfältigster Weise erörtert werden, so kann jedes Wort des Lobes füglich unterbleiben. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitglied beitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 622. Ilinski, jetzt: Krefeld, Südstrasse 7.

„ 794. Melville, jetzt: Riga, p. A.: Aktiengesellschaft der Chem. Fabrik Trampedach & Co.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 66. 3. Oktober 1901. VII. Jahrgang.

PYROGENE REAKTIONEN UND SYNTHESEN MITTELS DES ELEKTRISCHEN STROMES.

Von *Walther Löb.*

Erste Mitteilung: Das Verhalten des Chloroforms, des Tetrachlorkohlenstoffs und ihrer pyrogenetischen Zersetzungsprodukte.

Inhalt: I. Einleitung. — II. Versuchsanordnung und Versuchsbedingungen. — III. Theorie der Chloroform- und Tetrachlorkohlenstoff-Zersetzung. — IV. Experimentelle Ergebnisse. — V. Zusammenfassung.

I. Einleitung.



Durch Moissans grundlegende, an seinem elektrischen Ofen ausgeführten Untersuchungen sind unsere Kenntnisse über das Verhalten der anorganischen Körperwelt bei extrem hohen Temperaturen in ein ganz neues Stadium getreten. Alte Probleme der Mineralchemie wurden gelöst, neue überraschende Thatsachen in grosser Zahl beobachtet; ein hervorragend wichtiges, fruchtbares und weites Gebiet ist mit einfachen Mitteln der experimentellen Forschung zugänglich gemacht worden. Bei dem Versuche, die Vorzüge der elektrischen Heizung zur Erzielung pyrogener Reaktionen organischer Körper nutzbar zu machen, stehen dieselben prinzipiellen Anordnungen zur Verfügung, welche bei der Konstruktion der elektrischen Oefen zur Verwendung kommen, die Erzeugung der hohen Temperaturen durch einen Lichtbogen oder durch einen elektrisch erwärmten Widerstand. Es liegt im Wesen der organischen Substanzen, deren Existenzbedingungen mit wenigen Ausnahmen an relativ niedrige Temperaturen gebunden und zumeist recht empfindliche sind, dass die hier in Frage kommenden Methoden in der Temperatureinstellung einen weiteren Spielraum gestatten müssen, als der Lichtbogen gewährt. Der Widerstandsofen, welcher je nach Wahl der Stromstärke die verschiedensten Temperaturen zu erzeugen erlaubt, erscheint zur Ausführung pyrogener Reaktionen kohlenstoffhaltiger Körper geeigneter. Beide Heizungsarten sind bereits gelegentlich benutzt worden. Lepsius[1]) hat den Kohlenlichtbogen zur Zersetzung von Gasen und zur Demonstration volumetrischer Beziehungen, sowie zur Darstellung von Wassergas verwandt. Bredig[1]) stellte einige qualitative Versuche über das Verhalten einzelner organischer Flüssigkeiten gegen den Lichtbogen an, während Hofmann und Buff[2]) auch die Wirkung elektrisch glühender Platin- und Eisendrähte auf einige Gase und Dämpfe untersucht haben. Ferner hat Haber[3]) das Prinzip der Widerstandsöfen für gaschemische Untersuchungen ausgebildet, indem er dem erhitzten Leiter Rohrform unter Verwendung von Platin, Platiniridium oder Kohle gab und den Gasstrom durch den inneren Hohlraum, welcher ein Glas- oder Porzellanrohr aufnahm, leitete. Zu einer ausgedehnteren Anwendung dieser elektrischen Methoden zur Erzielung pyrogener Reaktionen bei organischen Körpern haben die erwähnten Versuche nicht geführt. Man bedient sich bis in die neueste Zeit der alten Anordnung in Röhren aus Glas, Porzellan oder Metall, die durch eine äussere Heizquelle auf hohe, aber unbestimmte Temperaturen erhitzt sind, die Zersetzungen vorzunehmen. Vor kurzem erst hat Ipatiew[4]) begonnen, diese Methode unter Berücksichtigung der einschlägigen Bedingungen, wie Temperatur und Rohrmaterial, für bestimmte Reaktionen zu verwerten.

Zersetzungen, welche ich mit dem Lichtbogen bei organischen Substanzen in einer den Zwecken angepassten Apparatur ausführte[5]), belehrten mich, dass bei dieser Anordnung kein genügender Spielraum zur Variation der Versuchsbedingungen, vornehmlich der Temperaturen, besteht. Als

1) Chem. Ber. **23**, 1418, 1637, 1642 (1890).

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 514 (1898).

2) Lieb. Ann. **113**, 129 (1860).

3) Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (München 1896), 43.

4) Chem. Ber. **34**, 596 (1901).

5) Chem. Ber. **34**, 915 (1901).

Zersetzungsgefäss diente bei diesen Versuchen ein dreifach tubuliertes Glaskölbchen, ungefähr von der Form und Grösse des Beckmannschen Siedefässes für Molekulargewichtsbestimmungen. Jeder der beiden seitlichen, gleich grossen Hälse des Kölbchens nimmt einen dünnen Kohlenstab, der durch die Durchbohrung eines dicht schliessenden Pfropfens geführt ist, auf, so dass die Elektroden im Innern des Gefässes im Winkel gegeneinander stehen. Der mittlere Tubus trägt einen Rückflusskühler, welchem sich eine Vorrichtung zum Auffangen der entweichenden Gase anschliesst. Durch Bemessung des Flüssigkeitsvolumens im Zersetzungskolben hat man es in der Hand, den Lichtbogen in der Flüssigkeit oder im Dampf zu erzeugen. Im letzteren Falle wird die Substanz zum Sieden erhitzt und der Strom geschlossen, wenn die Luft durch den Dampf verdrängt ist.

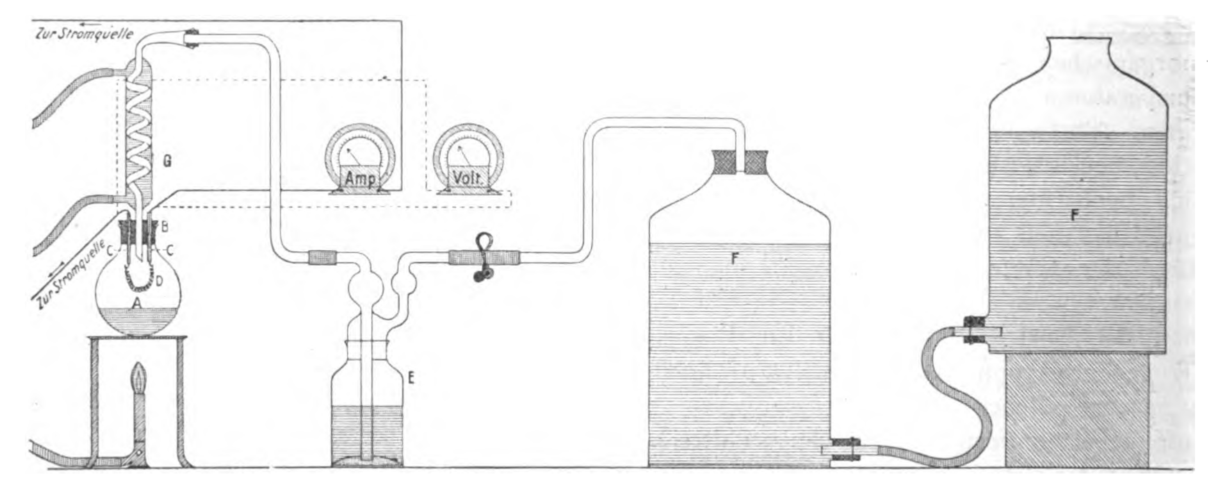


Fig. 328.

Der Grad der Zersetzung durch einen Kohlenlichtbogen von bestimmter Stärke ist natürlich im höchsten Maasse abhängig von der chemischen Natur der Flüssigkeiten und Dämpfe, in welchen der Lichtbogen erzeugt wird. Während Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Eisessig und andere aliphatische Flüssigkeiten und deren Dämpfe Zerlegungen ohne nennenswerte Verkohlung erleiden und Produkte liefern, die zu den Ausgangsmaterialien im nahen chemischen Zusammenhang stehen, werden Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Naphthalin, Phenol und andere Glieder der aromatischen Reihe unter reichlicher Verkohlung zerstört. Wenn also auch bei der Anwendung des Lichtbogens häufig keine vollkommene Zersetzung eintritt, sondern andere einfache, endotherme Stoffe, wie vor allem gasförmige Kohlenwasserstoffe, entstehen, so erschien es doch zur Schaffung einer allgemeinen Methode durchaus zweckmässiger, den Lichtbogen durch Widerstände, wie Kohlenfäden oder Metalldrähte, zu ersetzen. Es gelang so, eine bequeme Versuchsanordnung, welche die Beobachtung und Regulierung aller maassgebenden Bedingungen in einfacher Weise gestattet, herzustellen. Da der Umfang ihrer Anwendbarkeit und die Bedeutung ihrer einzelnen Faktoren sich nur aus der praktischen Verwendung für die einzelnen Probleme ergeben kann, so soll auch die folgende Beschreibung sich eng an den experimentell genauer untersuchten Fall — das Verhalten des Chloroforms und anderer Chlorkohlenwasserstoffe — anschliessen, ohne dass etwa die aus der besondern chemischen Natur jener Stoffe hervorgehenden Beschränkungen in der Variation der Versuchsbedingungen als allgemeine Eigenschaften der Methode selbst bezeichnet werden sollen.

II. Versuchsanordnung und Versuchsbedingungen.

Für den Eintritt der weiter unten geschilderten Reaktionen genügt die Anordnung mit elektrisch glühenden Metalldrähten; der Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden hat den Nachteil der Notwendigkeit fortwährender Beobachtung und Regulierung und der Schwierigkeit, präzise Versuchsbedingungen herzustellen, ohne für den Reaktionsverlauf Vorteile zu gewähren. Deshalb

sind alle mit dem Lichtbogen angestellten Versuche ausgeschaltet.

1. Die Anordnung (siehe Fig. 328). Der Rundkolben *A* von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt ist durch den dreifach durchbohrten Korkpfropfen *B* verschlossen. Die zwei seitlichen Durchbohrungen dienen der Stromzuführung. Zu dem Zwecke werden in 7 cm langen Glasröhrchen *C* kurze, starke, zu Haken gebogene Platindrähte eingeschmolzen und so in die Durchbohrungen eingesetzt, dass die Glasröhrchen mindestens 4 cm in das Innere des Kolbens hineinragen. Das ist notwendig, um die Einwirkung der Hitze von den Korkpfropfen fern zu halten. Wenn die vorliegende Aufgabe die Vermeidung von Kork- oder Gummipfropfen notwendig macht, so ersetzt man sie durch einen eingeschliffenen Glaspfropfen, in welchen die Röhrchen *C* eingeschmolzen sind und das Kühlerrohr eingeschliffen ist. An die Platinhaken wird der Glühdraht *D* durch Einhängen oder Umwickeln befestigt. Quecksilber vermittelt die Stromzufuhr Die mittlere Durchbohrung nimmt einen Schlangenkühler *G* auf, der an seinem oberen Ende durch ein zweifach rechtwinklig gebogenes Rohr mit Waschflaschen (in der Zeichnung ist nur eine — *E* — angegeben) in Verbindung steht, die schliesslich zu dem Gasrecipienten *F* — einer mit destilliertem Wasser gefüllten Flasche von 4 Liter Inhalt, die mit einer zweiten, ebenso grossen kommuniziert — führen. Alle Gefässe, mit Ausnahme der unmittelbar vor dem Recipienten befindlichen Waschflasche, wurden vor den bei Ausschluss von Wasser angestellten Versuchen unter Durchleiten von trockner Luft über der freien Flamme und dann einige Stunden im Luftbade bei 120^0 getrocknet und mit Chlorcalciumröhrchen verschlossen der Abkühlung überlassen; ebenso waren die Korke sorgfältig getrocknet. Der Boden der letzten Waschflasche war mit Quecksilber so weit bedeckt, dass das Gaszuführungsrohr in dasselbe eintauchte, wodurch ein sicherer Abschluss der Feuchtigkeit gegen die Apparatur erreicht wurde. Bei der in einzelnen Fällen notwendigen Füllung der letzten Waschflasche mit einer Silbernitratlösung konnte natürlich Quecksilber nicht benutzt werden. In den durch Gummischläuche vermittelten Verbindungen wurde Glas fest gegen Glas geschoben.

Die Dichtigkeit des Apparates wurde durch Herstellung eines Ueberdrucks im Gasrecipienten erprobt und im Versuche durch die Regelmässigkeit der Gasentwicklung während eines Ueberdruckes kontrolliert. Durchsaugen von Luft konnte durch ein in eine vierte Durchbohrung des Pfropfens eingesetztes Glasrohr einfach durch Einrichtung eines Unterdruckes im Recipienten erreicht und reguliert werden. Die eingelassene Luft wurde durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Natronkalk von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit.

2. Die Stromquelle. Als Stromquelle wurde der Wechselstrom benutzt, der, mit etwa 5000 Volt von der Centrale geliefert, auf 110 Volt transformiert war und durch eine Reihe von Widerständen zur gewünschten Stärke reguliert wurde. Ein Ampèremeter im Stromkreis gestattete die Kontrolle der Intensität, ein Voltmeter die Beobachtung des Spannungsgefälles im Glühdraht. Bisweilen wurde auch der von einer Akkumulatorenbatterie gelieferte Gleichstrom verwandt.

3. Die Glühdrähte. Die Funktion der Glühdrähte kann in zwei Richtungen für den Reaktionsverlauf von maassgebendem Einfluss sein, einmal durch ihre Temperatur, dann auch durch die Wirkung ihres Materials. Eine eigentümliche Erscheinung hob bei der Zersetzung des Chloroforms und anderer Chlorkohlenwasserstoffe den letzteren Einfluss auf und machte eine einfache und genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur unmöglich. Welches Metall auch angewandt wurde, im Augenblick des Stromschlusses und Erglühens des Drahtes legte sich stets eine dünne, harte und glänzende Kohlenschicht auf das Metall nieder, welche, der Menge nach so gering, dass sie als Zeichen teilweiser, völliger Zersetzung keine Bedeutung für die quantitativen Resultate besitzen konnte, doch aus den Metalldrähten völlige Kohlendrähte herstellte. Nach Abbruch des Versuches war der Draht von einem ganz harten und dichten Kohlenrohr überzogen, welches so fest das Metall einschloss, dass es nur durch Pressen mit der Kneifzange in spröden Stücken abgesprengt werden konnte. Es schied mithin der katalytische Einfluss der Metalle aus. Eisen-, Nickel-, Platin- und Platiniridiumdrähte gaben bei gleicher Glühtemperatur dieselben Resultate. Hauptsächlich

benutzte ich Nickel-, Platin- und Platiniridiumdrähte, da durch den Gebrauch im Versuch die Metalle brüchig werden und das Eisen am meisten zum Durchbrechen neigt.

Die Temperatur der Drähte wurde aus ihrem Widerstand zu ermitteln versucht. Jedoch war bei meinen Versuchen während der Reaktion einerseits seine genaue Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden — der Widerstand wurde nach dem Ohmschen Gesetz aus den Angaben eines Präzisions-Ampèremeters und -Voltmeters berechnet —, dann aber übt die Kohlenabscheidung auf die Wärmeleitung der Umgebung des Drahtes und auch wohl auf seinen Temperaturkoëffizienten grosse und ohne weiteres nicht abzuschätzende Einflüsse aus. Schliesslich ist nach der Abscheidung der Kohle die eigentliche Reaktionstemperatur jedenfalls beträchtlich niedriger als die des Glühdrahtes. Aus diesem Grunde wohl vergrössert sich der Kohlenüberzug nach seiner ursprünglichen Bildung fast gar nicht im weiteren Verlaufe des Versuches.

Ueber die angewandten Glühdrähte geben die folgenden Tabellen Auskunft. Alle Messungen sind in Luft angestellt.

Tabelle I.

Eisendraht. Durchmesser etwa 0,2 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 2,59 Ohm.

Amp.	Volt	Drahtlänge cm	Widerstand Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
2,05	3,2	52	1,56	2,97	35	—
2,56	9,2	52	3,67	7,04	380	—
3,15	19,6	52	6,22	11,94	800	Helle Rotglut
3	6,4	25	2,13	8,52	510	—
3,4	10,18	25	2,99	11,96	800	Helle Rotglut
3,5	15,0	25	4,28	17,12	1200	Helle Gelbglut
3,55	19,0	25	5,35	21,40	1600	Weissglut, Draht schmilzt durch

Die Temperatur wurde aus der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_0}{0{,}0045 \cdot W_0},$$

wobei zu bemerken ist, dass bis etwa 860° der Temperaturkoëffizient um den benutzten Mittelwert schwankt, bei höheren Temperaturen aber nach den vorhandenen Messungen so stark variiert, dass die Temperaturwerte auch für den Glühdraht selbst mit sehr grossen Fehlern behaftet sein können.

Tabelle II.

Nickeldraht. Durchmesser etwa 0,2 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 3,17 Ohm.

Amp.	Volt	Drahtlänge cm	Widerstand Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
1,95	1,6	11,4	0,8	7,04	340	—
3,1	3,6	11,4	1,16	10,21	620	Rotglut beginnt
4,58	7	11,4	1,53	13,46	900	Helle Rotglut
2,4	1,2	6,3	0,5	8,0	420	—
4,1	3,4	6,3	0,83	13,28	880	Rotglut
4,9	4,5	6,3	0,92	14,72	1000	Gelbglut
1,88	0,6	3,5	0,32	9,12	520	—
4,3	2,1	3,5	0,50	14,25	970	Helle Rotglut

Die Temperaturen sind aus der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_0}{0{,}0036 \cdot W_0}.$$

Tabelle III.

Platindraht. Durchmesser etwa 0,25 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 1,77 Ohm.

Amp.	Volt	Drahtlänge cm	Widerstand Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
1,01	0,77	20	0,76	3,80	350	—
2,18	2,29	20	1,05	5,25	600	—
3,16	4,36	20	1,37	6,75	850	Rotglut
3,5	5,32	20	1,52	7,60	1000	Gelbglut

Die Temperaturen sind nach der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_0}{0{,}0033 \cdot W_0}.$$

Tabelle IV.

Platin-Iridiumdraht (20% *Ir*). Durchmesser 0,16 mm. Widerstand eines Meters bei 0° 18,7 Ohm.

Amp.	Volt	Drahtlänge cm	Widerstand Ohm	Widerstand pro Meter Ohm	Temperatur Grad	Bemerkungen
2,01	5,85	11	2,90	26,5	400	—
2,65	10,5	11	3,96	36	880	Rotglut



Die Temperaturen sind nach der Formel berechnet:

$$t = \frac{W_t - W_o}{0{,}00105 \cdot W_o}.$$

Bei den weiter unten beschriebenen Zersetzungen wiederholte sich meist die Zusammensetzung der Dämpfe; daher konnte man bei Einstellung derselben Widerstände im Stromkreis und Benutzung gleicher Glühdrähte auch gleiche Temperaturen annehmen. Dieselben ändern sich aber, wenn die Natur der Dämpfe wechselt, auch für gleiche Widerstände im Stromkreis in ganz beträchtlicher Weise, da das Wärmeleitungsvermögen der Umgebung der Glühdrähte von grösster Bedeutung für die Temperatur ist. „Denn die verschiedene Wärmeabgabe des Drahtes in verschiedenen Dämpfen, in Verbindung mit der Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur und mit der Abhängigkeit der durch den Strom erzeugten Wärme von seinem Widerstand bewirkt bei schnellerer Wärme-Entziehung stärkere Abkühlung des Drahtes, damit geringeren Widerstand und niedrigere Temperatur“ [1]). Es treten hier also dieselben Erscheinungen ein, die Grove bei Gasen beobachtet hat, dass ein Draht, der an der Luft durch den Strom zur Weissglut gebracht ist, bei Ersatz der Luft durch Wasserstoff überhaupt zu leuchten aufhört.

Zur oberflächlichen Orientierung über die hierher gehörenden experimentellen Erscheinungen dienen die folgenden Tabellen, welche einige Versuche unter Verwendung eines Nickeldrahtes von den angegebenen Dimensionen bei 7 cm Länge wiedergeben. Die Versuche sind einmal mit verschiedenen Dämpfen unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen, dann oberhalb derselben angestellt, so dass einerseits die Wirkung der Wärmeleitung, anderseits dieselbe im Verein mit dem Einfluss der Wärme produzierenden oder konsumierenden chemischen Reaktion zu Tage tritt. Während der zusammengehörigen Versuche blieb die Schaltung im ganzen Stromkreis natürlich unverändert.

Ein Vergleich der angegebenen Werte zeigt, dass der Widerstand und die Temperatur des Glühdrahtes in Anilin-Wasserdämpfen um etwa 4,5, bezw. 5,2 % gegen den Widerstand und die Temperatur des Drahtes in reinen Wasserdämpfen abnimmt, solange das Anilin nicht zersetzt wird. Tritt die Zersetzung ein, so ist der entsprechende Betrag auf etwa 9,5, bezw. 11,9 % gestiegen.

Die Abnahme von Widerstand und Temperatur des Drahtes bei Ersatz der Luft durch Chloroformdämpfe, die zersetzt werden, beträgt etwa 10,3, bezw. 13 %.

Ueber den Energieverbrauch, welcher für die pyrogenetische Reaktion selbst in Frage kommt, lässt sich bei dem massgebenden Einfluss der Wärmeleitung der Umgebung nichts

1) Vergl. Clausius. Pogg. Ann. **87**, 501 (1852).

Tabelle V.

Kolbeninhalt	Intensität	Spannung	Widerstand	Widerstand pro Meter	Temperatur Grad
Luft	4,77	3,35	0,702	10,03	601
Kaltes Wasser, Draht in der Luft	4,75	3,35	0,705	10,07	604
Siedend. Wasser, Draht im Dampf	4,81	3,25	0,676	9,65	567
Siedend. Wasser und Anilin, Draht in der Mischung ihrer Dämpfe	4,82	3,11	0,645	9,21	529

In dieser Versuchsreihe tritt keine Zersetzung ein.

Tabelle VI.

Kolbeninhalt	Intensität	Spannung	Widerstand	Widerstand pro Meter	Temperatur Grad
Luft	7,0	7,05	1,007	14,4	984
Kaltes Wasser, Draht in Luft	7,0	7,05	1,007	14,4	984
Siedend. Wasser, Draht im Dampf	7,1	6,9	0,972	13,88	938
Siedend. Wasser und Anilin, Draht in der Mischung ihrer Dämpfe	7,35	6,46	0,879	12,6	826

In dieser Versuchsreihe tritt nur Zersetzung des Anilins ein.

Tabelle VII.

Kolbeninhalt	Intensität	Spannung	Widerstand	Widerstand pro Meter	Temperatur Grad
Draht in Luft	6,25	5,12	0,819	11,7	747
Draht in Chloroformdämpfen. Ausbildung des Kohlenüberzuges. — In Intervallen v. 5 Min. abgeles.	6,4	4,8	0,750	10,7	659
	6,4	4,9	0,766	10,9	677
	6,4	4,6	0,719	10,3	624
	6,5	4,62	0,711	10,2	616

Das Chloroform wird stark zersetzt.



Bestimmtes aussagen. Die vom Strome geleistete Arbeit $e \cdot i$ wird zunächst ganz in Wärme umgesetzt, so dass $Q = A \cdot e \cdot i$ (A elektrisches Wärmeäquivalent) ist. Diese Wärmemenge dokumentiert sich in der Temperatur des Glühdrahtes unter Berücksichtigung aller Einflüsse der Abkühlung, zu welchen neben den physikalischen Wirkungen der Wärmeleitung der Umgebung und des Wärmeverlustes durch Strahlung noch der zur Zersetzung der chemischen Reaktionen erforderliche Energiebetrag tritt, welcher ganz beträchtlich sein mag, da bei den hohen Temperaturen die Bildung des unter Wärmeabsorption entstehenden Systems begünstigt ist, eine Thatsache, die in den Werten der Tabellen, wenn auch nur roh, in Erscheinung tritt.

III. Theorie der Chloroformzersetzung.

Unterwirft man reines, trockenes Chloroform in der mitgeteilten Anordnung der Einwirkung hoher Temperatur, so tritt stürmische Zersetzung ein, welche unter Abspaltung von Salzsäure zur Bildung von Perchloräthylen, Perchloräthan und Perchlorbenzol neben ganz geringer Verkohlung führt. Dieselben Zersetzungsprodukte haben bereits Ramsay und Young[1]) beim Durchleiten von Chloroformdämpfen durch ein glühendes, mit Asbest gefülltes Rohr erhalten. Besson[2]) beobachtete, wenn dem Chloroform etwas Jod zugesetzt war, ausser den erwähnten Produkten noch Tetrachlorkohlenstoff, Pentachloräthan und ein Oel von der Zusammensetzung $Cl_4 Cl_6$.

Bei der Untersuchung der die Zersetzung begleitenden Gase konnte ich das regelmässige Auftreten geringer Mengen Kohlenoxyd mit Sicherheit konstatieren, das, da die Gase zur Salzsäureabsorption durch Wasser geleitet wurden, durch Umsetzung eines der pyrogenetischen Zersetzungsprodukte des Chloroforms mit Wasser entstanden sein konnte.

Schon Liebig[3]) erhielt beim Durchleiten von Chloroform durch eine mässig glühende Glasröhre ein Gas, welches mit grüner Flamme brannte und dessen Entstehen aus der dem Glase oder der Flüssigkeit anhängenden Feuchtigkeit erklärt wurde. Das Gas war höchstwahrscheinlich auch Kohlenoxyd, dem chlorhaltige Dämpfe beigemischt waren. Ferner beobachtete Geuther[1]), dass Chloroform beim Behandeln mit alkoholischem Kali neben Ameisensäure Kohlenoxyd giebt, und in letzter Zeit fanden Thiele und Deut[2]), dass schon beim Schütteln von Chloroform mit Kalilauge Kohlenoxyd sich in reichlicher Menge bildet. Bereits Geuther, Thiele und Deut führen seine Entstehung auf Umsetzung des intermediär auftretenden, aber unbeständigen Dichlormethylens mit Wasser zurück, eine Anschauung, welche sich bei meinen Versuchen auch mir sofort aufdrängte. Bei der Anordnung, die Dämpfe nur auf einen kleinen Raum in nächster Umgebung des Glühdrahtes auf hoher Temperatur zu halten im Verein mit der massenhaften Abspaltung der Salzsäure, welche alle gasförmigen Zersetzungsprodukte äusserst schnell dem Bereiche der grossen Hitze entführte, schien es mir nicht ausgeschlossen, dass das Dichlormethylen thatsächlich unter den entweichenden Gasen vorhanden sein und durch Umsetzung mit dem die Salzsäure absorbierenden Wasser Kohlenoxyd liefern könnte; jedoch liess die sehr geringe Menge an letzterem nur auf so kleine Quantitäten des fraglichen Dichlormethylens schliessen, dass einerseits geringe Hoffnung bestand, das Gas zu isolieren, andererseits die Möglichkeit blieb, dass das Kohlenoxyd bereits einem Feuchtigkeitsgehalt des Chloroforms oder des Zersetzungskolbens seine Entstehung verdankt. Diese Möglichkeit ist auch für sich insofern interessant, als Wasser bei der angewandten Glühtemperatur nicht zersetzt wird, daher bei Ausschluss der Luft auch in diesem Falle das Kohlenoxyd auf ein Dichlormethylen oder ein anderes unbeständiges Zersetzungsprodukt des Chloroforms zurückgeführt werden muss, welches in der kurzen Zeit seiner Existenz mit dem Wasser sich umsetzt.

Es gelang mir nicht, ein neues Gas zu isolieren, auch nicht über die Stellung der Bildung des Kohlenoxyds mit Sicherheit zu entscheiden. Nach vielen mühevollen Versuchen muss ich daher die Frage offen lassen, ob das Dichlormethylen bei diesen pyrogenetischen Zersetzungen als existenzfähiger Körper auftritt,

1) Jahresbericht 1886, 628.
2) Bull. de la Soc. chim. [3] **9**, 175 (1893).
3) Lieb. Ann. **1**, 199 (1832).

1) Lieb. Ann. **123**, 121.
2) Lieb. Ann. **302**, 273.



und beschränke mich auf die Beschreibung der zu seiner Gewinnung angestellten Versuche, die mit Sicherheit jedenfalls das intermediäre Auftreten des Dichlormethylens ergaben und zu einigen durch dasselbe veranlassten Synthesen führten.

I.

Um über den Verlauf der Chloroformzersetzung ein Bild zu gewinnen, erschien es zunächst erforderlich, den genetischen Zusammenhang der drei Hauptzersetzungsprodukte, Perchloräthylen, Perchloräthan und Perchlorbenzol, klarzulegen. In dieser Beziehung konnte das Verhalten der drei Substanzen bei hohen Temperaturen Auskunft geben. Hierüber liegen einige Erfahrungen vor, die, obgleich in anderer Versuchsanordnung gewonnen, mit den von mir gewonnenen in engem Zusammenhang stehen. Als Endprodukt der pyrogenetischen Reaktion tritt bei dem Chloroform und vielen andern aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen das Perchlorbenzol auf, eine häufig beobachtete Thatsache, über deren Zustandekommen jedoch bisher keine Klarheit besteht.

Faraday[1]) beobachtete das Auftreten von Perchloräthan beim Durchleiten von Perchloräthylen und Chlor durch ein glühendes Rohr, während umgekehrt auch Perchloräthan in freies Chlor und Perchloräthylen zurückzerfällt.

Das Hauptprodukt der von mir ausgeführten pyrogenetischen Zersetzung des Chloroforms war, wenn die Zersetzung nur bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung getrieben wurde, das Perchloräthylen; bei weiterer Einwirkung beginnt unter Chlorentwicklung ein neuer Zerfall des letzteren, welcher zur Anreicherung an Perchlorbenzol und Perchloräthan führt; vornehmlich aber nimmt die Menge des ersteren zu.

Nimmt man zunächst als ersten Zerfall des Chloroforms an:

$$C\,Cl_3\,H \rightarrow C\,Cl_2 + H\,Cl,$$

so könnte das Perchloräthylen durch Polymerisierung des Dichlormethylens sich mit Leichtigkeit bilden; gleichzeitig erscheint dann das letztere als Dissociationsprodukt des Perchloräthylens, das mithin durch direkte Dissociation ein geeignetes Ausgangsprodukt zur Darstellung des Dichlormethylens hätte sein können. Der Versuch entschied aber dagegen. Perchloräthylen, der Einwirkung glühender Metalldrähte unterworfen, zerfällt im wesentlichen nach der Gleichung:

$$3\,C_2\,Cl_4 \rightarrow C_6\,Cl_6 + 3\,Cl_2,$$

während als Begleitreaktion sich der umkehrbare Vorgang abspielt:

$$C_2\,Cl_4 + Cl_2 \rightleftarrows C_2\,Cl_6.$$

Nur ganz geringe Mengen Kohlenoxyd finden sich in dem durch Wasser geleiteten Gase neben Chlor.

Aus diesen Versuchen folgt, dass, wenn auch die ursprüngliche Zersetzung des Chloroforms zunächst Salzsäure und Dichlormethylen liefert und dieses sich sofort grösstenteils zu Perchloräthylen polymerisiert, letzteres selbst nur zum kleinen Teil eine Neigung zur Dissociation in zwei gleichartige Dichlormethylenreste zeigt, zum grössten Teil hingegen wohl in folgender Weise zerfällt:

$$\begin{matrix} C\,Cl_2 \\ \| \\ C\,Cl_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C\,Cl \\ \| \! | \\ C\,Cl \end{matrix} + Cl_2.$$

Das intermediär entstehende Dichloracetylen polymerisiert sich sofort zum Hexachlorbenzol, dessen Bildung wahrscheinlich bei den von mir untersuchten Reaktionen immer in diesem Sinne zu erklären ist.

Dass auch das Perchloräthan zu Chlor und Perchlorbenzol bei dauernder Einwirkung der hohen Temperaturen führt, erhellt ohne weiteres aus dem zunächst eintretenden Vorgang:

$$C_2\,Cl_6 \rightarrow C_2\,Cl_4 + Cl_2,$$

welcher im weiteren Verlauf dem vorhergehenden entspricht.

Bei der Chloroformzersetzung tritt, solange sich noch Salzsäure abspaltet, auch bei Temperaturen, die bereits zur Spaltung des Perchloräthylens ausreichen, kein Chlor auf; nur bei sehr starker Temperatursteigerung beginnt Chlor sich gleichzeitig mit Salzsäure zu entwickeln.

Aus allen diesen Thatsachen und den daraus abgeleiteten Beziehungen ergiebt sich bei Annahme einer primären Dissociation in Dichlormethylen und Salzsäure das folgende Bild der pyrogenetischen Zersetzung des Chloroforms, welches, ohne Anspruch auf vollständig bewiesene Richtigkeit machen zu können, einen genügenden Ausdruck für alle beobachteten Erscheinungen bietet:

1) Ann. chim. [2] **18**, 48.

$$
\begin{array}{l}
CCl_3H \\
\downarrow \\
CCl_2 + \mathbf{HCl} \\
\swarrow \\
\mathbf{C_2Cl_4} \leftrightarrow \mathbf{C_2Cl_6} \\
\downarrow \qquad \nearrow \\
CCl \equiv CCl + Cl_2 \\
\downarrow \\
\mathbf{C_6Cl_6}
\end{array}
$$

Die Pfeile deuten die Richtung und die mögliche Umkehrbarkeit der Reaktion an; die beständigen Endprodukte sind fett gedruckt.

2.

Ich komme nun zur Erörterung derjenigen Verhältnisse, welche mir die intermediäre Existenz des Dichlormethylens als notwendig erscheinen lassen.

Zunächst erhielt ich bei jedem der zahlreichen Versuche, die ich mit aus Salicylid-Chloroform dargestelltem, durch sorgfältiges Trocknen und Destillieren völlig gereinigtem Chloroform in peinlich bei hoher Temperatur getrockneten Apparaten anstellte, neben Strömen von Salzsäure geringe Mengen von Kohlenoxyd, dessen Minimum 48 ccm aus 100 g Chloroform war. Da feuchtes Chloroform immer reichlich Kohlenoxyd liefert, der angegebenen geringen Menge bei Zugrundelegung der Gleichung $CCl_2 + H_2O = CO + 2HCl$ aber nur ein Wassergehalt der Apparatur einschliesslich des Chloroforms von 0,04 g entspricht, so wage ich aus diesen Ergebnissen keinen Schluss auf das thatsächliche Vorhandensein des Dichlormethylens unter den entweichenden Gasen zu ziehen.

Zwei Reaktionen können sich zwischen Dichlormethylen und Wasser abspielen:

$$CCl_2 + H_2O \rightarrow CO + 2HCl$$
$$CCl_2 + 2H_2O \rightarrow H \cdot COOH + 2HCl.$$

Die Gegenwart von Ameisensäure liess sich in keinem Fall konstatieren; aus den weiteren Angaben wird hervorgehen, dass das Dichlormethylen mit Wasser oder verdünnten Säuren nur Kohlenoxyd liefert.

Um die Einwirkung des Wassers zu vermeiden, wurde versucht, die Salzsäure von den begleitenden Gasen auf andere Weise zu trennen unter Berücksichtigung der eventuellen Reaktionsfähigkeit des Dichlormethylens und des Chloroforms, dessen Dämpfe den entweichenden Gasen stets beigemischt waren. So schieden sämtliche Oxyde, welche unter Wasserabspaltung mit Salzsäure reagieren, aus; Versuche mit getrocknetem Borax, bei welchen Bildung von Kochsalz und der bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter reagierenden Borsäure erwartet wurde, versagten, da trockene Salzsäure mit trockenem Borax überhaupt nicht in Wechselwirkung tritt. Einleiten der Gase in reines Anilin, in der Erwartung unternommen, neben dem salzsauren Anilin vielleicht Phenylisocyanid oder Diphenylformanidin zu erhalten:

$$CCl_2 + H_2NC_6H_5 \rightarrow C = NC_6H_5 + 2HCl,$$
$$C_6H_5N = C + C_6H_5NH_2 \rightarrow$$
$$C_6H_5N = C \langle {H \atop NHC_6H_5},$$

führten gleichfalls zu keinem Resultat. Es konnte neben salzsaurem Anilin kein anderer Körper gewonnen werden. Weitere Experimente, die entweichenden Gase bei tiefer Temperatur durch Lösungsmittel, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol zum Teil zu absorbieren, misslangen, so dass bei der äusserst geringen im günstigsten Falle zu erwartenden Menge eines Dichlormethylens die Versuche zu seiner Isolierung schliesslich aufgegeben wurden. Zwei Anordnungen seien noch erwähnt, die auch jetzt noch durch ihre Ergebnisse die Frage, ob das Dichlormethylen als solches der Salzsäure beigemischt ist, offen lassen.

Wurden die entweichenden Gase abwechselnd durch Anilin und durch Wasser geleitet, um einmal das entstandene Dichlormethylen zu fixieren, dann, um es in Kohlenoxyd zu verwandeln, so erhielt ich in ersterem Falle kein oder äusserst geringe Mengen Kohlenoxyd, beim Leiten der Gase durch Wasser die regelmässig beobachteten Mengen.

So ergaben einige Versuche:

Nummer	Gas 1/4 Stunde geleitet durch Anilin	Gas 1/4 Stunde geleitet durch Wasser
1	kein CO	45 ccm CO
2	5,2 ccm CO	26 ccm CO
3	4 ccm CO	16 ccm CO

Natürlich war vorher durch Versuche entschieden, dass Kohlenoxyd von Anilin in Gegenwart von salzsaurem Anilin nicht absorbiert wird, und dass auch Chloroform mit dieser Mischung

nicht bei den in Frage kommenden Temperaturen reagiert.

Schliesslich gelang es auf Grund der weiter unten zu besprechenden pyrogenetischen Synthesen in dem α-Triphenylguanidin einen Körper zu finden, welcher Salzsäure absorbiert, ohne mit einem Dichlormethylen reagieren zu können, da er als Endprodukt der Einwirkung des letzteren auf Anilin aufzufassen ist. Eine einfache Entscheidung schien hierdurch gegeben zu sein. Die Zersetzungsgase wurden zunächst durch mehrere Waschflaschen, die Triphenylguanidin, in Chloroform gelöst, enthielten, geleitet und schliesslich noch durch eine wässerige Silbernitratlösung. Auch der Einfluss der Feuchtigkeit war so ausgeschaltet, da mit der letzten Lösung nur das nicht zersetzte Dichlormethylen reagieren kann. Das schliesslich noch durchgehende Gas ward aufgefangen und als Kohlenoxyd erkannt. Das Resultat mehrerer Versuche war, dass regelmässig eine Trübung der Silbernitratlösung durch Ausscheidung von Chlorsilber erhalten wurde, solange noch freies Triphenylguanidin in den Waschflaschen vorhanden war.

Eine Abänderung der Versuchsanordnung, darin bestehend, dass das Triphenylguanidin bereits dem zur Zersetzung dienenden Chloroform zugesetzt und der Metalldraht in der Flüssigkeit zum Glühen gebracht wurde, gab beim Durchleiten der noch entweichenden Gase durch eine Waschflasche mit Triphenylguanidinlösung, dann durch eine zweite mit Silbernitratlösung eine deutliche Trübung von Chlorsilber. Das in geringer Menge entweichende Gas war Kohlenoxyd. Zur quantitativen Bestimmung des Chlorsilbers reichten die in Angriff genommenen Mengen, welche durch das zu einem Versuch verwendbare Triphenylguanidin bei seiner relativ geringen Absorptionsfähigkeit für Salzsäure (100 g Triphenylguanidin binden nur 12,7 g Salzsäure und erfordern etwa 400 g Chloroform zur Lösung) innerhalb enger Grenzen gehalten wurden, in keinem Falle aus, so dass ich auch aus diesen Versuchen einen sicheren Schluss nicht ziehen möchte.

Zu diesem Zweifel bin ich hauptsächlich durch den negativen Ausfall der in grösserem Maassstabe angestellten Versuche veranlasst, nach Einleiten der Zersetzungsgase in Anilin aus diesem ausser dem salzsauren Anilin einen Körper zu isolieren.

3.

Jedenfalls ging aus allen Erscheinungen hervor, dass das Dichlormethylen ein Körper sein muss, welcher mit grosser Geschwindigkeit sich verändert, und deshalb versuchte ich die indirekten Beweise seiner Existenz durch einen Kunstgriff, der mir bei früheren Arbeiten auf anderem Gebiete[1]) bereits gute Dienste geleistet hatte, nämlich durch Zusatz eines Körpers zu der Reaktionsflüssigkeit, welcher schnell mit dem Dichlormethylen reagiert und nach Maassgabe dieser Geschwindigkeit dasselbe wenigstens zum Teil in Form eines beständigen Kondensationsproduktes festhalten konnte. Das Auftreten von Kohlenoxyd wies mich als nächstes Mittel auf das Wasser hin. Und in der That: setzt man dem Chloroform Wasser zu und unterwirft die gemischten Dämpfe der Einwirkung glühender Metalldrähte, so entweicht reichlich Kohlenoxyd; die Salzsäure wird durch die im Kühler kondensierten Wasserdämpfe zurückgehalten; die weiteren Reaktionsprodukte sind die gewohnten: Perchloräthylen, Perchloräthan und Perchlorbenzol, auch in ähnlichen Mengenverhältnissen wie bei den Versuchen ohne Wasser. Ameisensäure entsteht dabei nicht, wohl aber Phosgen in untergeordneter Menge.

Unterwirft man Perchloräthylen mit Wasser der pyrogenetischen Zersetzung, so entsteht nur wenig Kohlenoxyd entsprechend dem bereits erwähnten Verhalten des Perchloräthylens, zum weitaus grössten Teil in Chlor und Dichloracetylen (Perchlorbenzol) zu zerfallen und nur zum geringen Teil in Dichlormethylen dissociiert zu werden. Perchloräthylen als solches liefert also mit Wasser primär kein Kohlenoxyd.

Deshalb darf man mit Sicherheit bei dem Chloroformversuch in Gegenwart des Wassers die Entstehung des Kohlenoxyds auf die Gleichung zurückführen:

$$CCl_2 + H_2O \rightarrow CO + 2\,HCl.$$

Dass keine Ameisensäure auftritt, hat nach den bereits erwähnten Versuchen von Geuther, Thiele und Deut, welche sogar bei Gegenwart von Alkali Kohlenoxyd erhielten, bei der

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 428 (1897/98).

Anwendung von Wasser, bezw. verdünnter Salzsäure nichts Ueberraschendes.

Phosgen kann sich in zweierlei Weise bilden. Es besteht einerseits die Möglichkeit einer direkten Oxydation des Dichlormethylens durch den Luftsauerstoff, welcher noch zu Beginn des Versuches vorhanden war, oder es verdankt seine Entstehung dem direkten Zusammentritt von Chlor und Kohlenoxyd. Da nämlich durch die Reaktion $3\,C_2Cl_4 \rightarrow C_6Cl_6 + 3\,Cl_2$ Chlor, welches bei Ausschluss von Wasser ganz für die Reaktion $C_2Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6$ verbraucht wird, vorübergehend zur Verfügung steht, so kann auch ein Teil des so vorhandenen Chlors an das Kohlenoxyd treten. Jedoch neige ich mehr zur ersten Annahme, weil die letztgenannte Reaktion sicher mit sehr geringer Geschwindigkeit im Verhältnis zu derjenigen der Perchloräthanbildung verläuft, wie sich aus besonderen Versuchen ergab, bei welchen in einem grossen Ueberschuss von Chlor Kohlenoxyd noch lange Zeit, auch wenn die Mischung dem diffusen Tageslicht ausgesetzt war, sich unverändert hielt [1]). Ein Konkurrieren der Phosgenbildung aus Kohlenoxyd und Chlor mit der Perchloräthanbildung setzt aber eine sehr grosse Geschwindigkeit des ersteren Vorgangs voraus.

Bereits Nef [2]) spricht in seinen Untersuchungen über das zweiwertige Kohlenstoffatom die Ansicht aus, dass der Uebergang des Chloroforms in Phosgen durch rauchende Schwefelsäure auf direkter Oxydation des Dichlormethylens beruht. Ferner beobachtete ich, dass bei längerem Durchleiten von Luft durch reines Perchloräthylen schwach, aber unverkennbar der Geruch nach Phosgen auftritt, besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur. Dass Chloroform bei längerem Stehen unter Salzsäureabspaltung und Phosgenbildung Zersetzung erleidet, ist bekannt.

Es tritt also die Umsetzung des Dichlormethylens mit Wasser thatsächlich mit einer solchen Geschwindigkeit ein, dass ein grösserer Teil der Polymerisation und den weiteren Umsetzungen entzogen werden kann.

4.

Als zweites Zusatzmittel, um das Dichlormethylen zu fixieren, diente Aethylalkohol, ohne den gewünschten Erfolg; es bildet sich bei der pyrogenetischen Zersetzung der gemischten Dämpfe eine grosse Reihe von Substanzen: neben Perchloräthylen, Perchloräthan und Perchlorbenzol noch Aldelyd, Monochloracetal und Dichloracetal, deren Entstehung so vielen Deutungen ausgesetzt ist, dass diese Versuche für die behandelte Frage als wertlos zu betrachten sind.

Günstiger erwies sich Anilin als Zusatz; die hier erhaltenen Resultate erweiterten die Anwendung der Methode auf die Erzielung direkter Synthesen bei hohen Temperaturen und führten zu weiteren Versuchen in anderer Richtung, auf die ich später im Zusammenhang zurückzukommen gedenke.

Zusatz von reinem Anilin zu reinem Chloroform mit oder ohne Wasser giebt beim Ueberleiten der gemischten Dämpfe über glühende Drähte als Hauptprodukt aus beiden Komponenten α-Triphenylguanidin; daneben treten in untergeordneten Mengen die gewohnten Zersetzungsprodukte des Chloroforms auf.

Das Triphenylguanidin wurde bisher nicht durch direkte Einwirkung von Anilin auf Chloroform erhalten. Jedoch führt ein Weg von den beiden Körpern zum Triphenylguanidin, welcher so durchaus den bei meinen Versuchen herrschenden Bedingungen angepasst ist, dass ich von dem gleichem Verlauf bei beiden Vorgängen überzeugt bin.

Nach den Untersuchungen von Sell und Zierold [1]) und von Nef [2]) nimmt Phenylisocyanid mit grosser Leichtigkeit Chlor unter Bildung von Isocyanphenylchlorid, $C_6H_5N = C = Cl_2$, einem unzersetzt bei 204° siedendem Oele, auf, welches bei Gegenwart von Anilin direkt in Triphenylguanidin übergeht:

$$C_6H_5N = C = Cl_2 + 2\,H_2NC_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5N = C\begin{matrix}<HNC_6H_5\\<HNC_6H_5\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die Bedingungen für das Zustandekommen eines solchen Vorgangs sind bei der pyrogenetischen Zersetzung direkt vorhanden. Das intermediär auftretende Dichlormethylen reagiert mit dem Anilin sehr schnell unter Bildung von Phenylisocyanid. Letzteres, eine ungesättigte Verbindung im Sinne Nefs, nimmt sofort Chlor auf, das aus

1) Vergl. auch Davy, Gilberts Ann. **43**, 296.
2) Lieb. Ann. **298**, 202.

1) Chem. Ber. **7**, 1231 (1874).
2) Lieb. Ann. **270**, 267 (1892).



dem stets nebenhergehenden Prozess $3 C_2 Cl_4 = C_6 Cl_6 + 3 Cl_2$ stammt, und tritt weiter mit dem überschüssigen Anilin zu Triphenylguanidin zusammen.

Ich hatte bei diesem Prozess auch die Gegenwart von Diphenylformamidin gemäss der Gleichung:

$$C_6 H_5 N = C + C_6 H_5 NH_2 \rightarrow C_6 H_5 N = C <^{H}_{HNC_6 H_5}$$

erwartet. Dasselbe, überhaupt ein nicht besonders beständiger Körper, entsteht jedoch als Endprodukt nicht.

Anilin wird bei den angewandten Temperaturen nur spurenweise zersetzt und liefert etwas Diphenylamin und Carbazol, jedoch in so geringen Mengen, dass sie bei den vorliegenden Versuchen nicht in Betracht kommen konnten. (Beiläufig vereinigt sich Diphenylamin mit Chloroform beim Ueberleiten der gemischten Dämpfe über glühende Metalldrähte zu Acridin.)

Neben dem Triphenylguanidin bildet sich etwas Harz, aus welchem noch eine Base isoliert werden konnte, deren völlige Reinigung bisher nicht gelang. Es handelt sich jedenfalls um ein in untergeordneter Menge entstandenes Nebenprodukt, welches sich vielleicht im Laufe der Verarbeitung der Reaktionsflüssigkeit bildet. Ich hoffe bald, die bezüglich dieser Substanz nötige Ergänzung geben zu können, die keinesfalls das Hauptbild der Reaktion zu verschieben vermag.

Der wesentliche Schluss aus diesen Versuchen ist die Notwendigkeit der intermediären Existenz des Phenylisocyanids, wie man auch die Triphenylguanidinbildung deuten mag. Dass das Phenylisocyanid selbst nach der Gleichung sich bildet:

$$CCl_2 + H_2 NC_6 H_5 \rightarrow C = NC_6 H_5 + 2 HCl$$

ist eine Auffassung, welcher bereits Nef Ausdruck gegeben hat und welche weiter unten noch durch andere Thatsachen gestützt wird.

Aus allen diesen Versuchen glaube ich, mit Sicherheit folgern zu dürfen:

Das Chloroform zerfällt in erster Linie thatsächlich in Dichlormethylen und Salzsäure. Das erstere als ungesättigter, ungemein reaktionsfähiger Körper unterliegt den mannigfachsten Reaktionen. Zersetzt man das Chloroform ohne Zusatzmittel, so tritt vorwiegend die Reaktion auf:

$$2 CCl_2 \rightarrow C_2 Cl_4.$$

Bei Gegenwart von Wasser treten neben dieser noch die folgenden ein:

(1) $CCl_2 + H_2O \rightarrow CO + 2 HCl,$

(2) $CCl_2 + O \rightarrow CCl_2O,$

oder $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2.$

Bei Zusatz von Anilin spielt sich in erster Linie der Vorgang ab:

$$CCl_2 + H_2NC_6H_5 \rightarrow C = NC_6H_5 + 2 HCl,$$

welcher Veranlassung zu weiteren Reaktionen giebt.

5.

Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen verhalten sich bezüglich der intermediären Dichlormethylenbildung dem Chloroform analog.

Tetrachlorkohlenstoff, für sich der pyrogenetischen Zersetzung unterworfen, spaltet massenhaft Chlor ab, dem geringe Mengen Kohlenoxyd (die Gase wurden durch Wasser geleitet) beigemengt sind. Der Versuch wurde unter Durchleiten von trockener Luft wiederholt; es trat nun Phosgen auf, während nach Entfernung der Kohlensäure (durch Zersetzung des Phosgens entstanden) des Chlors und des Kohlenoxyds der Sauerstoffgehalt zu dem rückständigen Stickstoff-, resp. Luftvolum nicht mehr im Verhältnis 1:4, sondern 1:12 stand, so dass hier die Oxydation $CCl_2 + O = CCl_2O$ in reichlicherem Maasse vor sich zu gehen scheint. Im Kolben blieb Perchloräthylen, bereits von Regnault[1]) und Kolbe[2]) beim Durchleiten von Tretrachlorkohlenstoff durch ein glühendes Rohr beobachtet, und Perchlorbenzol; Perchloräthan war nur in geringen Mengen entstanden, wie erklärlich bei seinem leichten Zerfall in Chlor und Perchloräthylen.

Bei Gegenwart von Wasser liefert die pyrogenetische Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffs grosse Mengen Chlor und reichlich Kohlenoxyd, ausserdem Phosgen.

Zusatz von Anilin führt auch hier zum Triphenylguanidin neben teilweiser Verharzung; auch in diesem Harz ist eine noch nicht untersuchte Base enthalten. Während bei dem Chloroform die primäre Bildung von Phenylisocyanid und dessen weiterer Uebergang in Triphenylguanidin notwendig angenommen werden muss, kann bei dem Tetrachlorkohlenstoff die Reaktion

1) Lieb. Ann. **33,** 333.
2) Lieb. Ann. **54,** 147.

auf zwei Arten, zwischen denen nicht sicher zu entscheiden ist und die vielleicht beide thätig sind, sich abspielen.

(1) $$CCl_4 \rightarrow CCl_2 + Cl_2,$$
$$CCl_2 + H_2NC_6H_5 + Cl_2 \rightarrow$$
$$Cl_2 = C = NC_6H_5 + 2\,HCl,$$
$$C_6H_5N = C = Cl_2 + 2\,H_2NC_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5N = C <\begin{matrix} HNC_6H_5 \\ HNC_6H_5 \end{matrix} + 2\,HCl,$$

oder

(2) $$CCl_4 + 2\,C_6H_5NH_2 \rightarrow$$
$$C \lessgtr \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{matrix} + 4\,HCl,$$
$$C \lessgtr \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{matrix} + H_2NC_6H_5 \rightarrow$$
$$C_6H_5N = C <\begin{matrix} HNC_6H_5 \\ HNC_6H_5. \end{matrix}$$

Der erste Vorgang entspricht der Chloroformreaktion, der zweite macht das intermediäre Auftreten von Carbodiphenylimid erforderlich, einer Substanz, welche bereits von Weith[1]) als Zwischenprodukt der Triphenylguanidinbildung angesehen wurde. Der leichte Zerfall des Tetrachlorkohlenstoffs in Dichlormethylen und Chlor, wie er z. B. bei der Hofmannschen Isonitrilreaktion in Erscheinung tritt, lässt den ersten Weg aber als mindestens ebenso wahrscheinlich erscheinen.

Das Schema der Tetrachlorkohlenstoffzersetzung kann in folgender Weise formuliert werden:

$$CCl_4$$
$$\downarrow$$
$$CCl_2 + Cl_2$$
$$C_2Cl_4 \leftrightarrow C_2Cl_6\,.$$
$$C_6Cl_6 + Cl_2$$

6.

Die Bildung von Perchlorbenzol aus Perchloräthylen war aus dem Verhalten des letzteren abgeleitet. Unterwirft man es nämlich für sich allein der pyrogenetischen Zersetzung, so erhält man unter reichlicher Chlorentwicklung und geringer (nach Durchleiten der Gase durch Wasser) Kohlenoxydentwicklung als Hauptprodukt Perchlorbenzol, als Nebenprodukt Perchloräthan. Zusatz von Wasser steigert auch hier die Ausbeute an Kohlenoxyd, während Gegenwart von Anilin zu nur geringen Mengen Triphenylguanidin führt und neben teilweiser Verharzung hauptsächlich Perchlorbenzol liefert.

Es tritt also die Dissociation

$$C_2Cl_4 \rightarrow 2\,CCl_2$$

auch vorübergehend nur minimal auf, während die Hauptspaltung, wie erwähnt im Sinne der Gleichung:

$$3\,C_2Cl_4 = 3\,C_2Cl_2 + 3\,Cl_2$$

vor sich gehen dürfte.

Das Perchloräthan schliesslich konnte wegen seiner leichten Sublimierbarkeit nur schwierig in der gewählten Anordnung untersucht werden. Es liess sich nur die direkte Chlorabspaltung nachweisen, die zur Bildung von Perchloräthylen führt.

Bei Gegenwart von Wasser wird das Perchloräthan erst bei sehr hohen Temperaturen in komplizierter Weise zersetzt. Neben Kohlenoxyd treten ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe, sowie freier Wasserstoff und sehr wenig Sauerstoff auf, so dass hier jedenfalls Oxydations- und Reduktionsprozesse den Vorgang komplizieren.

Beiläufig erwähnt sei, dass Bromoform bei der pyrogenetischen Zersetzung mit und ohne Zusatz von Wasser unter Bromabspaltung hauptsächlich Tetrabromäthylen neben wenig Hexabromäthan liefert. Perbrombenzol liess sich nicht in zur Identifizierung genügender Menge gewinnen.

7.

Es seien hier einige Bemerkungen über die Hofmannsche Isonitrilreaktion und die Konstitution der Blausäure in Anschluss an die bisherigen Ergebnisse eingeschaltet. Bei der Uebertragung der aus meinen Versuchen gezogenen Folgerungen auf die Theorie der Methylenderivate resultieren Anschauungen, die vielfach mit denen Nefs[1]) übereinstimmen.

Die Isonitrilbildung scheint nach der einfachen Gleichung:

$$CCl_2 + H_2NR \rightarrow C = NR + 2\,HCl$$

zu verlaufen, eine Deutung, die unter Zuhilfenahme primärer Anlagerung des Amins an das Dichlormethylen Nef in der letzten Arbeit (1897)

1) Chem. Ber. **7,** 13 (1874).

1) Lieb. Ann. **270,** 308 (1892), **298,** 368 (1897).

annimmt, im Gegensatz zu einer früheren Formulierung (1892), bei welcher die in einer alkalischen Lösung zunächst gedachten Alkalisalze der Amine mit dem Chloroform zunächst in Reaktion treten sollen:

(1) $$C_6H_5NK_2 + CHCl_3 \rightarrow C_6H_5N = C\langle{}^{H}_{Cl} + 2\,KCl$$

(2) $$C_6H_5NHK + CHCl_3 \rightarrow C_6H_5NH - C\langle{}^{Cl_2}_{H} + KCl.$$

Aus diesen Amid-, bezw. Imidchloriden würde dann durch noch vorhandenes Alkali Phenylisocyanid und Chlorkalium entstehen. Diese unnötige Komplikation fällt bei der Thatsache der Dissociation des Chloroforms in Dichlormethylen und Salzsäure ohne weiteres fort.

Für die Konstitution der Blausäure, deren Isonitrilformel von Nef durch eine grössere Reihe von Beobachtungen gestützt ist, lässt sich die interessante Folgerung aussprechen, dass mehrere bisher zu Gunsten der Nitrilformel ausgelegten Thatsachen [1]) an Hand der primären Dissociationserscheinungen nunmehr umgekehrt notwendigerweise zur Isonitrilformel führen.

Erstens die Bildung der Blausäure aus Chloroform und Ammoniak, bisher durch die Gleichung:

$$HCCl_3 + H_3N \rightarrow HCN + 3\,HCl$$

wiedergegeben, führt in der nunmehr notwendig gewordenen Auffassung:

$$CCl_2 + H_3N \rightarrow C = NH + 2\,HCl$$

auf die Isonitrilformel. Ferner ist analog bei der Bildung der Blausäure aus Formamid wohl dessen Dissociation:

$$OC\langle{}^{H}_{NH_2} \rightarrow CO + NH_3$$

anzunehmen, eine Annahme, die bezüglich der Blausäuresynthese

$$CO + H_3N \rightarrow C = NH + H_2O$$

gleichfalls zur Isonitrilformel führen dürfte. Dass eine Dissociation des Formamids in Kohlenoxyd und Ammoniak leicht eintritt, folgt sowohl aus seinem glatten Zerfall in diese Komponenten, als auch aus den Versuchen von Losanitsch und Jovitschitsch [2]), welche mittels dunkler elektrischer Entladung Kohlenoxyd und Ammoniak zu Formamid vereinigen konnten. Freilich bleiben noch einzelne Thatsachen, wie die von v. Pechmann [1]) beobachtete Entstehung von Acetonitril aus Diazomethan und Blausäure, welche mehr für die Nitrilformel sprechen.

Aus der geschilderten Reaktionsauffassung geht hervor, dass alle Chlorkohlenstoffe, welche intermediär Dichlormethylen abspalten, die Isonitrilreaktion zeigen müssen. Ausser bei dem Chloroform tritt die Reaktion bekanntlich bei dem Tetrachlorkohlenstoff ein. Die Folgerung, dass auch das Perchloräthylen mit Anilin und alkoholischem Kali Phenylisocyanid bilden muss, fand ich durch den Versuch bestätigt.

IV. Experimentelle Ergebnisse.

Der Beschreibung der Reaktionen lasse ich einige allgemeine Angaben vorausgehen, die bei der Ausführung der Analysen zu beachten sind. Da bei der Verwendung von Chloroform auch bei starker Kühlung der Gase, die z. B. mehrere auf -18^0 gekühlte grosse **U**-Rohre durchstrichen, stets Chloroformdampf im Gasgemisch vorhanden war, so darf dasselbe nicht durch alkalische Flüssigkeiten von der Salzsäure befreit werden, da durch Wechselwirkung von Chloroform und Alkali Kohlenoxyd entsteht. Dieselbe Vorsichtsmassregel ist bei der Gasanalyse innezuhalten. Es wurden deshalb die Absorptionsflüssigkeiten meistens in folgender Reihenfolge verwandt.

1. Rauchende Schwefelsäure. Die Dampfspannung der sauren Dämpfe konnte vernachlässigt werden. Ihre Absorption durch Kalilauge war aus den angegeben Gründen unstatthaft.
2. Phosphor. Alkalische Pyrogallussäure konnte nicht benutzt werden.
3. Saure Kupferchlorürlösung
4. Kalihydrat.

Der Sauerstoff stammte, wenn er vorhanden war, aus der in den Apparaten vorhandenen Luft, da der Gasrecipient häufig direkt nach dem Stromschluss eingeschaltet wurde. Der Sauerstoffgehalt war gleichzeitig ein Kriterium für den Verlauf der Analyse, da er $^1/_4$ des rückständigen Volumens betragen musste, wenn keine anderen, als die absorbierbaren Gase vorhanden waren oder der Sauerstoff nicht in Aktion getreten

1) Vergl. Richter-Anschütz, Organ. Chem. (1900) **1**, 254.

2) Chem. Ber. **30**, 135 (1897).

1) Chem. Ber. **28**, 857 (1895).



war. Ich erwähnte schon, dass die Aenderung dieses Verhältnisses bei Versuchen mit dem Tetrachlorkohlenstoff auf den Oxydationsvorgang $CCl_2 + O$ hindeute.

Die Gasanalysen beanspruchen aus den verschiedensten Gründen nur eine relative Genauigkeit, die aber für die vorliegenden Zwecke völlig genügte. Einerseits störte die bei verschiedenen Temperaturen ungleichmässige Löslichkeit der Gase in dem Wasser des Recipienten, anderseits traten oft Gase, wie Phosgen oder Chlor auf, die mit dem Wasser reagierten. Da Chlor nur bei den Zersetzungen des Tetrachlorkohlenstoffes, des Perchloräthylens und Perchloräthans in Frage kam, diese Substanzen mit starker Kalilauge in der Kälte kein Kohlenoxyd liefern, so konnte hier die oben erwähnte Vorsichtsmassregel in der Anwendung des Alkalis fortfallen. War bei den Chloroformversuchen mit Wasserzusatz Phosgen entstanden, so blieb bei seiner zunächst notwendigen Absorption durch Kalilauge die Möglichkeit, dass etwas Kohlenoxyd dabei entsteht. Der hierdurch verursachte Fehler kann aber nur quantitativ, nicht qualitativer Natur sein; denn das Phosgen, sei es entstanden aus Chlor und Kohlenoxyd oder aus Sauerstoff und Dichlormethylen, bildet an und für sich einen Beweis für das Auftreten von Kohlenoxyd. Ausserdem ist die direkte Kohlenoxydbildung in diesem Falle eine so reichliche, dass die aus dem Chloroform stammende Menge dagegen vernachlässigt werden kann.

1. Zersetzung des Chloroforms.

Reines, aus Salicylidchloroform dargestelltes Chloroform wurde 24 Stunden über Chlorcalcium getrocknet und zweimal langsam aus dem Wasserbade destilliert. Siedepunkt: 61·2° bei 758 mm.

50 bis 100 g desselben werden im Zersetzungskolben unter Vorschaltung zweier Waschflaschen, von denen die erste sorgfältig getrocknet ist, die zweite destilliertes Wasser über einer Quecksilberschicht enthält, ohne den Gasrecipienten anzuhängen, zunächst so lange zum Sieden erhitzt, bis keine Luftblasen mehr durch die zweite Waschflasche entweichen. Sodann wird der Strom geschlossen und die Spirale durch langsame Verstärkung der Stromintensität zum Glühen gebracht, während eine kleine Flamme das Chloroform im Sieden hält. Sobald die Zersetzungstemperatur erreicht ist, entstehen in der Umgebung des Drahtes Nebel; der Draht überzieht sich alsbald mit Kohle und flimmernden, schnell fortsublimierenden Krystallen, während der Kolbenhals sich mit langen Nadeln von Perchlorbenzol bedeckt und das Chloroform sich gelbbraun färbt. Zugleich beginnt stürmische Salzsäureentwicklung, mit der zunächst noch Luft in die Absorptionsflasche tritt. Einige Minuten nach Beginn des Versuches schaltet man den Gasrecipienten vor. Die durch Wasser nicht absorbierbaren Gasblasen werden, da die Luft allmählich ganz aus dem Apparate vertrieben ist, seltener, bleiben aber bis zum Schluss des Versuches in regelmässigem, doch sehr langsamem Tempo. Sowohl in der ersten, wie in der zweiten Waschflasche sammeln sich einige Tropfen von Chloroform und seinen Zersetzungsprodukten.

Als Ende des Versuches wurde das fast völlige Aufhören der Salzsäure-Entwicklung betrachtet, ein Zeitpunkt, den man an dem Verhalten der letzten Waschflasche leicht erkennen kann. Nach Unterbrechung der Zersetzung wird der Kolbenrückstand gewogen, der Inhalt noch warm, um Ausscheidung von Perchlorbenzol zu verhindern, mit den im Kolbenhals sitzenden Krystallen in einen Destillationskolben übergeführt und nun der direkten Fraktionierung aus dem Oelbade unterworfen. Etwas Chloroform geht häufig zunächst über, dann folgt die Hauptfraktion von 105° bis 140°, rohes Perchloräthylen, bei 180° bis 210° geht Perchloräthan über, welches bereits in den kälteren Teilen des Kolbens erstarrt, und dessen sublimierende Dämpfe etwas Perchlorbenzol mitreissen. Der Kolbenrückstand, braun gefärbtes Perchlorbenzol, wird mit Benzol, in dem es sich leicht löst, ausgespült und das Benzol verdunstet. Die so gewonnenen Rohprodukte sind in den „Ausbeuten" verzeichnet. Zur Reinigung genügt für das Perchloräthylen nochmalige Destillation, wobei der Hauptteil von 118° bis 124° übergeht; das Perchloräthan hinterlässt bei der Behandlung mit heissem, verdünntem Alkohol das mitgerissene Perchlorbenzol und krystallisiert beim Erkalten in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 184°; das Perchlorbenzol gewinnt man durch Krystallisation aus warmem Aether in langen, schwach



Tabelle VIII.

Nr.	Angewandtes Chloroform Gramm	Zurückgewonnene Menge Gramm	Ausbeute an $CHCl_3$ Gramm	C_2Cl_4 Gramm	C_2Cl_6 Gramm	C_6Cl_6 Gramm	CO ccm	Dauer des Versuchs Stunden	Glühdraht cm	Intensität Amp.	Spannung Volt	Temperatur Grad
1	120	81	45	17	11	8	—	1,5	*Fe* 25	3,5	12,0	950
2	50	29	0	16	6	5	34	1	*Pt* 10	3,2	2,2	850
3	35	28	—	—	—	—	51	1	*Pt* 10	3,2	2,2	850
4	45,5	—	—	—	—	—	33,8	1	*Ni* 11,4	4,58	7,0	900
5	47	30	14	9	3	3,5	18	0,5	*Pt* 9	3,0	2,0	850
6	54	—	—	—	—	—	70,3	1,5	*Pt* 9	3,1	2,1	850
7	56	—	—	—	—	—	33,3	0,6	*Pt-Ir* 11	2,65	10,5	880
8	68	—	4	18	6	6	47	0,8	*Pt-Ir* 11	2,65	10,5	880
9	47	—	—	—	—	—	83,7	1,2	*Pt-Ir* 11	2,65	10,5	880
10	50	—	—	—	—	—	23	0,25	*Pt-Ir* 11	2,65	10,5	880

rosa oder schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 226°.

Bei denjenigen Versuchen, welche der Konstatierung der Kohlenoxydbildung dienten, musste innerhalb des Reaktionsraumes jede Spur Luft ausgeschlossen bleiben. Denn die Kohleschicht, welche den Draht direkt überzieht, kann bei der hohen Temperatur leicht mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlenoxyd zusammentreten. Ein geringer Ueberdruck im Gasrecipienten hob die Möglichkeit des Eindringens von Luft aus und diente in der gegen ihn erfolgenden Gasentwicklung zur Kontrolle der Dichtigkeit. Angegeben sind nur solche Versuche, die ohne jeden störenden Zwischenfall verliefen. Der Gewichtsverlust des Kolbens gab nicht nur die entwichene Menge Salzsäure, sondern gleichzeitig den Verlust durch mitgerissenes Chloroform und andere verflüchtigte Zersetzungsprodukte. Zu bemerken ist noch, dass die vollständig trockne Salzsäure auf glühende Nickel- und Eisendrähte nur sehr langsam einwirkt.

Die Versuche, welche bis zur beendeten Salzsäure-Entwicklung durchgeführt wurden, enthielten kein Chloroform mehr. Als Gesamtresultat der pyrogenetischen Zersetzung des Chloroforms lässt sich also sagen, dass von seinem ursprünglichen Gewicht etwa 10 % Perchlorbenzol, 12 % Perchloräthan und 30 % Perchloräthylen gewonnen werden können. Neben diesen Produkten entweicht massenhaft Salzsäure, und nach dem Durchgang der Gase durch Wasser eine geringe Menge Kohlenoxyd. Versuche, die Salzsäure ohne Hilfe des Wassers von den begleitenden Gasen zu trennen, misslangen. Die Resultate, welche durch abwechselndes Einleiten der Gase in Anilin und Wasser erhalten wurden, sind schon erwähnt, ebenso die Versuche durch Triphenylguanidin inner- und ausserhalb der Zersetzungsflüssigkeit, das vermutete Dichlormethylen von der Salzsäure zu befreien.

Bei den in der Tabelle VIII niedergelegten Versuchen wurde die Zersetzung nicht bis zur Chlorentwicklung getrieben, welche durch Steigerung der Temperatur des Glühdrahtes erzielt wird.

Nach Absorption der Salzsäure enthielten die Gase noch in rauchender Schwefelsäure lösliche Bestandteile, wahrscheinlich Dämpfe der Chlorkohlenwasserstoffe, wie Chloroform und Perchloräthylen. Denn das resultierende Gas brannte mit blauer Flamme, welche einen vom Chlorgehalt herrührenden grünlichen Saum besass. Bei längerem Stehen der Gase über kaltem Wasser wurde die Flammenfarbe unter geringer Volumabnahme rein blau; gleichzeitig sank dementsprechend der Gehalt an in rauchender Schwefelsäure löslichen Bestandteilen.

Ausserdem fanden sich wechselnde Mengen Kohlensäure, aus zersetztem Phosgen und aus Luft herrührend. Ich lasse einige Gasanalysen, bei welchen die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile in Volumprozenten angegeben sind, folgen.

Tabelle IX.

Nr. des Versuchs aus Tabelle VIII	Durch H_2SO_4 absorbiert %	Gehalt an CO_2 %	Gehalt an CO %	Menge des zur Analyse verwandten Gases ccm
7	15,3	11,0	73,7	16,3
7	11,2	17,3	71,4	13,3
8	11,7	6,09	82,23	39,4
9	30,5	10,8	58,8	13,7
9	21,7	13,3	65,0	12
9	16,1	23,9	60,0	6,2
10	33,3	17,6	49,1	10,8

2. Zersetzung des Chloroforms in Gegenwart von Wasser.

50 g reines Chloroform und 100 g Wasser werden im Zersetzungskolben bis zum Aufhören der Gasentwicklung in den mit Wasser gefüllten Waschflaschen erhitzt und nun der Platin-Iridiumglühdraht (12 cm, 2,65 Amp., 10,4 Volt, 715°) zur hellen Rotglut gebracht. Es beginnt sofort unter lebhafter Salzsäure-Abspaltung eine regelmässige Gasentwicklung. Das im Kühler kondensierte Wasser hält die Salzsäure völlig zurück, so dass nur die andern Zersetzungase — Kohlenoxyd und etwas Phosgen — durch die Waschflaschen in den Recipienten gelangen. Das Chloroform färbt sich dunkel, während der Glühdraht im Gegensatz zu den Versuchen mit wasserfreiem Chloroform blank bleibt. An die oberen Teile des Zersetzungskolbenhalses setzen sich reichlich langnadlige Krystalle von Perchlorbenzol.

Nach Unterbrechung eines Versuches mit 50 g Chloroform nach 1 1/2 Stunden wurde der Kolbeninhalt, Wasser und ein schweres, unlösliches Oel mit den im Kolbenhals sitzenden Krystallen in den Scheidetrichter gebracht, das Oel, welches die Krystalle aufnimmt, von dem stark salzsauren Wasser getrennt, mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis der Geruch nach Phosgen geschwunden ist, mit Wasser gewaschen, abgelassen, mit Chlorcalcium getrocknet und aus dem Oelbade fraktioniert. Bei geringer Oelmenge empfiehlt es sich, die Operationen nach Verdünnung mit Aether vorzunehmen und diesen vor der Fraktionierung zu verdunsten. Es resultierten 29 g Oel, das zerlegt wurde in 17 g Perchloräthylen, 4,5 bis 5 g Perchloräthan, 6 bis 6,5 g Perchlorbenzol, als Gewichte der rohen Fraktionen. Das Wasser im Zersetzungskolben enthielt keine Ameisensäure.

Während des Versuches hatten sich etwa 320 ccm Gas im Recipienten gesammelt, welches mit blauer, schwach grün umsäumter Flamme brannte und Phosgengeruch besass. Die Analysen desselben ergaben als Mittelwerte

Nr.	In H_2SO_4 löslich %	CO_2 %	CO %
1	2,69	13,74	83,64
2	1,65	8,68	89,67
3	1,8	18,8	79,4

Die angeführten Zahlen beziehen sich auf Ergebnisse drei verschiedener Zersetzungsversuche. Sie lassen deutlich das im theoretischen Teil gegebene Bild erkennen. Bei dem mitgeteilten Versuch waren ungefähr 270 ccm Kohlenoxyd entstanden, welche Menge nach der Gleichung $CCl_2 + H_2O = CO + 2\,HCl$ der intermediären Gegenwart von rund 1 g CCl_2 entspricht.

3. Zersetzung des Chloroforms in Gegenwart von Anilin.

Erhitzt man ein Gemisch von Chloroform und Anilin gegen den Glühdraht, so tritt nur geringe Umsetzung zwischen den Komponenten ein, und es bilden sich vorwiegend die Zersetzungsprodukte des Chloroforms. Das rührt von der grossen Differenz in den Siedepunkten der beiden Flüssigkeiten her, die dazu führt, dass das Chloroform fast völlig aus dem noch nicht siedenden Anilin herausdestilliert und nur wenig Dämpfe des letzteren mit sich führt. Dieser Uebelstand lässt sich aber in einfacher Weise, ohne die Resultate in qualitativer Beziehung zu beeinflussen, durch einen Zusatz von Wasser vermeiden. Da Anilin leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und die Siedepunkte des Wassers und des Chloroforms nicht allzuweit auseinanderliegen, so erhält man an der Glühstelle ein Dampfgemisch, welches die Komponenten in genügender Menge enthält, um die Hauptreaktion zwischen ihnen herbeizuführen. Das Wasser beteiligt sich kaum an der Reaktion; es treten Spuren von Kohlenoxyd auf, ein Zeichen, dass die Reaktion $CCl_2 + H_2NC_6H_5$ weit schneller, als die Umsetzung des Zwischenproduktes mit

Wasser verläuft. Dass der Vorgang überhaupt nahezu ohne Gasentwicklung vor sich geht, liegt an der Gegenwart des Wassers und des Anilins, welche die abgespaltene Salzsäure vollständig zurückhalten.

Zur Ausführung des Versuches werden 50 g Chloroform, 80 g Anilin und 100 g Wasser in den Zersetzungskolben gebracht. Als Glühdrähte wurden abwechselnd Nickel-, Platin- und Platiniridiumschleifen von 10 bis 15 cm Länge mit einer Anfangstemperatur von etwa 750° (helle Rotglut) benutzt. Es kehren hier dieselben Stromverhältnisse, wie bei den früher erwähnten Versuchen wieder. Bis ein gleichmässiges Sieden erreicht ist, schaltet man zweckmässig die mit Wasser gefüllte Waschflasche vor, welche während des Versuches, der fast kein Gas liefert, natürlich entbehrlich ist. Nach dem Stromschluss erhitzt man, wie bei den andern Versuchen mit kleiner Flamme weiter und überlässt das Gemisch etwa 6 bis 7 Stunden der Reaktion. Sogleich bei Eintritt derselben entstehen weisse Nebel von salzsaurem Anilin, das sich zum Teil in fester Form am oberen Teil des Kolbenhalses niederschlägt, zum grössten Teil durch das zurückfliessende Wasser in den Kolben zurückgeführt wird. Das Flüssigkeitsgemisch färbt sich dunkel; hat man nur 50 g Wasser zugesetzt, so verschwindet allmählich die Schichtenbildung, da die gebildete konzentrierte Lösung von salzsaurem Anilin alles in Lösung hält.

Zur Gewinnung der Reaktionsprodukte hat sich folgender Weg als der zweckmässigste erwiesen.

Nach Unterbrechung des Stromes wird das Gemisch sofort mit Wasserdampf behandelt, wobei das überschüssige Anilin, das etwa nicht zersetzte Chloroform und seine Zersetzungsprodukte mit Ausnahme eines Teils des schwer flüchtigen Perchlorbenzols übergetrieben werden. In dem Dampfdestillat wird durch Salzsäure das Anilin in Lösung gebracht, das ungelöste schwere Oel ausgeäthert, die ätherische Schicht über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers fraktioniert. Es wurde bei der angegebenen Versuchsdauer erhalten: etwa 3 g Chloroform, 2 g Perchloräthylen, sehr wenig Perchloräthan und Perchlorbenzol, deren Gegenwart an ihren charakteristischen Sublimationserscheinungen leicht bei der Fraktionierung konstatiert werden kann. Die Menge der letzteren konnte nicht genau bestimmt werden.

Der Rückstand der Dampfdestillation wird nun mit Ammoniak, nicht mit Natronlauge, übersättigt. Das Triphenylguanidin ist nämlich eine weit stärkere Base als das Anilin und treibt im Gegensatz zu diesem das Ammoniak, besonders in der Hitze, leicht aus seinen Salzen. Es gelingt so, bei weiterer Behandlung mit Dampf das noch vorhandene Anilin mit dem überschüssigen Ammoniak abzutreiben und das Triphenylguanidin in Form seines Chlorhydrates, welches in Gegenwart des Chlorammoniums in Lösung bleibt, in der Flüssigkeit zurückzuhalten. Nach dieser zweiten Behandlung mit Dampf bleibt in dem Kolben eine klare, gelbe Lösung, in welcher ein schwarzes Harz enthalten ist. Erst nach völligem Erkalten filtriert man die Lösung von dem hart und spröde gewordenem Harze ab. Sein Gewicht beträgt nach oberflächlicher Abtrocknung etwa 6 bis 8 g. In ihm ist, wie bereits erwähnt, eine noch nicht untersuchte Base vorhanden; ausserdem eine geringe Menge Triphenylguanidin, das aber wegen der Gegenwart der zweiten Base nicht mehr in reiner Form gewonnen werden konnte, und sehr wenig Hexachlorbenzol.

Das Filtrat des Harzes, eine klare, gelbe Flüssigkeit, wird nunmehr mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Natronlauge versetzt. Dabei tritt zuerst Trübung ein, die alsbald in einen fast weissen, krümeligen Niederschlag übergeht. Nach mehrstündigem Stehen wird filtriert, mit Wasser ausgewaschen und die Substanz nach dem Trocknen auf Thontellern aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Man erhält sogleich reines Triphenylguanidin mit allen charakteristischen Eigenschaften in einer Ausbeute von 4,5 bis 6 g.

Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus Alkohol krystallisiert. Schmelzpunkt 143°.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:	Gefunden:
$C = 79,44$ %	$C = 79,28$ %
$H = 5,93$ „	$H = 6,19$ „
$N = 14,63$ „	$N = 14,47$ „

Ferner wurde das charakteristische Platinsalz dargestellt:

Berechnet für $(C_{19}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
$Pt = 19,77$ %	$Pt = 19,92$ %



Der Schmelzpunkt des in verdünnter Salzsäure schwer löslichen, in weissen Nadeln krystallisierenden salzsauren Salzes wurde bei 242° gefunden; die von Merz und Weith[1]) angegebenen Reaktionen des Triphenylguanidins gegen chlorsaures Kali und Chlorwasser traten scharf auf.

Auch bei diesen Versuchen überzieht sich der Glühdraht mit einer dünnen Schicht Kohle.

4. Das Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes und des Perchloräthylens.

Da die experimentelle Behandlung der folgenden Versuche von derjenigen der Chloroformversuche nicht abweicht, so seien nur kurz die Resultate angegeben:

1. 100 g Tetrachlorkohlenstoff zersetzen sich nach dem Stromschluss unter starker Chlorentwicklung; in 1½ Stunden hatten sich etwa 4 Liter Gas gebildet. Dasselbe besteht aus über 90% Chlor, etwa 1% Kohlenoxyd (nach Durchtritt der Gase durch Wasser) und geringen Mengen Phosgen.

Der Kolbeninhalt, der fraktionierten Destillation unterworfen, lieferte ausser 40 g unverändertem Ausgangsmaterial: 18 g Perchloräthylen, etwa 2 g Perchloräthan und ebensoviel Perchlorbenzol.

2. Wurde während der Zersetzung ein trockener Luftstrom durch den Tetrachlorkohlenstoff geleitet, so wurden die Resultate nicht modifiziert; doch fand sich in dem entwichenen Gase nur 1 Teil Sauerstoff auf 12 Teile rückständiger Luft (Stickstoff), in einem zweiten Versuche 1 Teil Sauerstoff auf 18 Teilen rückständiger Luft, eine Erscheinung, die bereits auf den Eintritt des Oxydationsvorganges $CCl_2 + O \rightarrow CCl_2O$ bezogen wurde. Das Phosgen ist freilich neben dem Chlor nicht quantitativ bestimmt worden.

3. Tetrachlorkohlenstoff liefert in Gegenwart von Wasser dieselben Reaktionsprodukte, das entweichende Gas aber enthält reichliche Mengen Kohlenoxyd. Der Gasrecipient war, um die Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd möglichst zu verhindern, gegen Lichtwirkung geschützt; die Analysen wurden unmittelbar nach der Beendigung des Versuches erledigt.

In 50 Minuten hatten sich 2 Liter Gas abgespalten, von dem 69% (1380 ccm) aus Chlor nebst Phosgen, 28% (560 ccm) aus Kohlenoxyd bestanden. Daneben traten wieder in rauchender Schwefelsäure lösliche Bestandteile in kleiner Menge auf.

4. Abweichend vom Chloroform liefert Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Anilin und Wasser (30 g CCl_4, 60 g $C_6H_5NH_2$, 80 g H_2O) unter den gleichen äusseren Erscheinungen innerhalb 7 Stunden etwa 1 Liter mit blauer Flamme brennenden Gases, welches zu etwa 70% aus Kohlenoxyd besteht. Aus dem Reaktionsgemisch wurde in gleicher Weise, wie bei dem Chloroformversuch, als Hauptreaktionsprodukt Triphenylguanidin isoliert (4 bis 5 g). Die reichliche Kohlenoxydbildung weist darauf hin, dass hier dem Dichlormethylen geeignetere Gelegenheit zur Reaktion mit dem Wasser geboten ist, als bei der entsprechenden Chloroformzersetzung.

Ausser dem Triphenylguanidin entsteht auch hier etwas Perchloräthylen, Perchloräthan und Perchlorbenzol, daneben ziemlich viel Harz (etwa 10 g), in dem gleichfalls eine noch nicht isolierte Base vorhanden ist.

In derselben Weise verläuft die Reaktion ohne Wasserzusatz. Es spaltet sich kein Chlor ab; nach 3½ stündiger Reaktion wurden bei Anwendung von 40 g CCl_4 und 80 g $C_6H_4NH_2$ ausser den Begleitsubstanzen 6 g Triphenylguanidin und ungefähr ebensoviel Harz gewonnen.

5. 15 g Perchloräthylen lieferte in 20 Minuten ½ Liter Gas, ein Gemisch von Chlor, Phosgen und 21 ccm Kohlenoxyd. Der Kolbenrückstand erstarrte zu Perchlorbenzol, aus dem sich durch verdünnten Alkohol Spuren von Perchloräthan extrahieren liessen. Bereits im Versuche bedeckt sich der Kolbenhals mit langen Nadeln von Perchlorbenzol.

6. Zusatz von Wasser verändert den Reaktionsverlauf in bekannter Weise, indem die Kohlenoxydmenge beträchtlich ansteigt. Jedoch verschiebe ich die ausführliche Mitteilung dieser Versuche, bis sie mit grösseren Substanzmengen wiederholt sind.

V. Zusammenfassung.

Aus den vorhergehenden Ausführungen ergeben sich in allgemeiner und spezieller Beziehung kurz folgende Resultate.

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869, 591.



1. Die Bedeutung der einfachen Methode, mittels auf elektrischem Wege zum Glühen gebrachter Leiter erster Klasse pyrogenetische Reaktionen und Synthesen zu erzielen, lässt sich dahin zusammenfassen, dass eine in ihren Bedingungen leicht und präzise festzulegende Anordnung geschaffen ist, die zunächst gestattet, qualitativ über die Einflüsse des Glühmaterials und der Temperatur einen genügenden Einblick zu erhalten. Ob und wie weit die Methode geeignet ist, quantitativ über die Energie-Verhältnisse und -Aenderungen und über die Reaktionsgeschwindigkeiten, welche bei hohen Temperaturen obwalten, Aufschluss zu erhalten, kann erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

2. Die chemischen Ergebnisse, welche hauptsächlich durch pyrogenetische Zersetzungen und Synthesen unter Anwendung von Chloroform erhalten sind, sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die intermediäre, d. h. thatsächliche, aber durch die grosse Reaktionsgeschwindigkeit der Substanz ungemein schnell vorübergehende Existenz des Dichlormethylens.

Ferner ist ein Reaktionsbild des Chloroforms, des Tetrachlorkohlenstoffs und ihrer Zersetzungsprodukte bei hohen Temperaturen gewonnen, welche einerseits die hierher gehörenden Erscheinungen ungezwungen erklärt, anderseits über den Verlauf der Blausäure- und Isonitrilbildung unmittelbar zu Auffassungen führt, die zum Teil bereits aus dem Verhalten der betreffenden Substanzen als die entsprechendsten erkannt waren.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen: 10. September.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Versuche über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur. T. Madson. Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 390—304 (1901). Verf. bestimmte die Neutralisationskonstanten und die Hydrolyse von KCN und den Na-Salzen von Dextrose, Laevulose und Saccharose bei verschiedenen Temperaturen. Daraus wurden nach der van't Hoffschen Formel die Neutralisationswärmen von

KCN zu 3424,
Na-Saccharose zu 3302,
Na-Dextrose zu 5342,
Na-Laevulose zu 6871

berechnet. Obgleich das HCN eine stärkere Säure ist als die Zuckerarten, ist die Neutralisationswärme der Na-Salze der letzteren höher als die des KCN. Ferner geht aus den Messungen hervor, dass der Dissociationsgrad der Blausäure mit der Temperatur stark ansteigt, etwa ein Fünftel so stark wie der des Wassers. H. D.

Ueber das **Gleichgewicht zwischen Ester, Wasser, Säure und Alkohol.** H. v. Euler. Zeitschrift f. physikal. Chemie **36**, 405—412 (1901). Aus dieser Arbeit, die wesentlich physikalisch-chemischen Interesses ist, mag nur bemerkt sein, dass Verf. eine Beziehung zwischen den Dissociationskonstanten der beim Esterzerfall entstehenden Säure und der Reaktionsgeschwindigkeit des Esterzerfalls suchte, aber nicht fand. Wohl aber haben die Dissociationskonstanten der entstehenden Säure (vielleicht auch des Alkohols) einen Einfluss auf die Konstanten der Reaktion des Esterzerfalls, K = Dissociationskonstante,

$$K_1 = \frac{(\text{Säure})^2}{(\text{Ester})\,(\text{Wasser})}.$$

Ester der	K	K_1 Methyl	K_1 Aethyl
Essigsäure	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,27
Propionsäure	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,27
Ameisensäure	$21 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,36
Chloressigsäure	$155 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,42

H. D.

In der Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, vom 4. Juli 1901 berichtet F. Streintz über die **elektrische Leitfähigkeit einiger Metalloxyde und -sulfide**. Die pulverförmigen Oxyde wurden durch starken Druck in Stäbchenform gepresst, wobei die interessante Beobachtung gemacht wurde, dass nur die sich als leitfähig erweisenden Oxyde fest zusammenhängende Stifte ergaben, welche mehr oder weniger metallisches Aussehen hatten, während Pulver nicht leitender Oxyde nicht zu Stiften zu pressen waren. Nichtleiter waren bei gewöhnlicher Temperatur alle hellen Oxyde, sowie von den dunkelgefärbten Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Molybdän-, Eisen-, Uranoxyd, Kobalt-, Mangan- und Antimonsulfid. Es leiteten Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Cadmiumoxyd, Kupfersulfid, Molybdänsulfid, Bleisulfid, Silbersulfid und das schwarze Quecksilbersulfid. Wie

bekannt, leitet das Bleisuperoxyd sehr gut, etwa $^1/_3$ so gut als Quecksilber, und zwar bei weitem besser, als die andern hier aufgezählten Substanzen, eine Eigenschaft, die das Blei zur Elektrizitätsaufspeicherung von vornherein allen andern Metallen voranstellt. Silbersulfid, das nach dem Pressen aussieht wie Stahl, ist nach dem Verfasser nicht ein Leiter zweiter Klasse, da sich weder Zersetzungsprodukte noch auch Polarisation nachweisen liessen. H. D.

Ueber die Farbe der Ionen. G. Vaillant. Comptes rendus **133**, 367—369 (1901). Durch Messung mit dem Spektrophotometer Gouy hat Verfasser an den Permanganaten von *K*, *Ba* und *Zn* folgende drei von der Dissociationstheorie geforderten Sätze experimentell bestätigt. 1. Bei den vollkommen dissociierten Lösungen, welche nur ein gefärbtes Ion enthalten, ist die Färbung unabhängig von der Natur des anderen. 2. Ist die Dissociation unvollständig, so ändert sich die Färbung mit der Natur und Konzentration des andern Ions. 3. Die Färbung einer Lösung beliebiger Konzentration muss mit dem Dissociationsgrad durch eine Formel in Beziehung stehen mit nicht mehr und weniger als zwei Konstanten, eine entsprechend dem indissociierten, die andere dem dissociierten Molekül. H. D.

NEUE BÜCHER.

Festrede zur Begehung des zweihundertjährigen Bestehens des Königreichs Preussen, gehalten am 18. Januar 1901 in der Aula der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen von Prof. N. Holz. La Ruellesche Accidenzdruckerei, Aachen. 1901. 22 Seiten und 47 Photographieen auf 39 Tafeln.

Der Vortrag behandelt das Norwegische Bauwesen, besonders die Verkehrswege und Wasserstrassen und -Anlagen in dem für die elektrochemische Industrie wegen der vielen Wasserkräfte so ausserordentlich interessanten Südnorwegen. Ref. hatte Gelegenheit, den ungemein fesselnden Vortrag zu hören, der durch eine grosse Anzahl belehrender und vorzüglich gewählter Bilderprojektionen belebt war, und kann die Lektüre desselben sehr empfehlen. H. D.

Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Herausgegeben vom Deutschen Acetylenverein. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 1900. 12 Seiten mit 4 Figuren. Preis 0,40 Mk.

Der Acetylenverein hatte eine Kommission zur Prüfung der gangbaren Methoden der Acetylenbestimmung gewählt, bestehend aus Altschul-Berlin, Caro-Berlin und Wolff-Berlin. Das Resultat ihrer Arbeit ist in vorliegender Broschüre niedergelegt, welche Interessenten als jedenfalls durchaus maassgebend empfohlen werden kann. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss §3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 17. Oktober einschliesslich) zu erheben.

Nr. 757. Elektrochemische Plattieranstalt J. Gasterstaedt, Wien VII, Zieglergasse 69; durch Vereinigte Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien.

„ 758. Schenck, Rudolf, Dr., Privatdozent, Marburg, Renthof 23; durch Julius Wagner.

Adressenänderungen.

Nr. 137. Thonwarenwerk Bettenhausen, p. A.: Dr. Gottfr. Plach, Charlottenburg, Carmerstrasse 6, p.

„ 445. Bredig, jetzt: Professor, Heidelberg, Rohrbacher Strasse 78.

„ 588. Roessler, jetzt: Frankfurt-Sachsenhausen, Schaumainkai 85.

„ 805. Zehrlaut, jetzt: Heidelberg, Hirschgasse 9.

„ 807. Moses, jetzt: p. A.: B. Schoninger, 607 Chapel Street, New Haven, Conn., U. S. A.

„ 816. Sigrist, jetzt: Ingénieur chimiste, Usine Bertholus, Bellegarde (Ain), Frankreich.

Ausgetreten.

Nr. 417. Lungwitz.

„ 770. Lippens.

„ 776. Leleux.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 67. 10. Oktober 1901. VII. Jahrgang.

DIE VOLTAMETRISCHE WAGE.

Von Dr. *W. Pfanhauser* jr.



Die alten Methoden, das Gewicht an niedergeschlagenem Metall in elektrolytischen Bädern zu bestimmen, erschienen mir teils zu ungenau, wo es sich um Edelmetallniederschläge, wie beispielsweise Silber, handelte, teils zu zeitraubend und unbequem[1]). Aus diesem Grunde habe ich die voltametrische Wage konstruiert, ein Voltameter, das gestattet, die ausgeschiedene, vergleichende Menge Kupfers im Voltameter zu bestimmen, ohne erst die Voltameterkathode (behufs Wägung in der Luft) trocknen zu müssen und aus der Lösung zu heben. Erreicht wurde dies in einfacher Weise dadurch, dass das Instrument als Wage ausgebildet wurde. Der Wagebalken übernimmt die Stromleitung, und ist die Konstruktion so getroffen, dass bei der Nullstellung des Wagebalkens der Stromkreis automatisch unterbrochen wird.

Durch eine in geeigneter Weise mit der Wage verbundene elektrische Klingel ist es möglich, dem Beobachter durch das gleichzeitig mit der Unterbrechung des Arbeitsstromes ertönende Signal anzuzeigen, dass sich der Wagebalken in der Nullstellung befindet, die gewünschte Ampèrestundenzahl bereits erreicht und damit gleichzeitig der elektrolytische Prozess unterbrochen wurde.

Die voltametrische Wage wird derart in die Badleitung eingeschaltet, dass der positive Badstrom den Apparat in der in Fig. 329 gezeichneten Pfeilrichtung durchfliesst. An der Klemmschraube *K* wird die vom positiven Pol der Stromquelle kommende Leitung festgeklemmt, die mit dem an der Säule *T* angebrachten Arm *B* und dem Quecksilbernapf *N* Kontakt hat. Der Wagbalken *W* trägt einen mittels Schraubengewinde verstellbaren Stift *C* und eine Wageschale auf der einen Seite, auf der anderen Seite die Kathode *a* des Voltameters.

Die Manipulation bei Verwendung der voltametrischen Wage gestaltet sich folgendermaassen. Nachdem die Wage aufgestellt ist, wird der

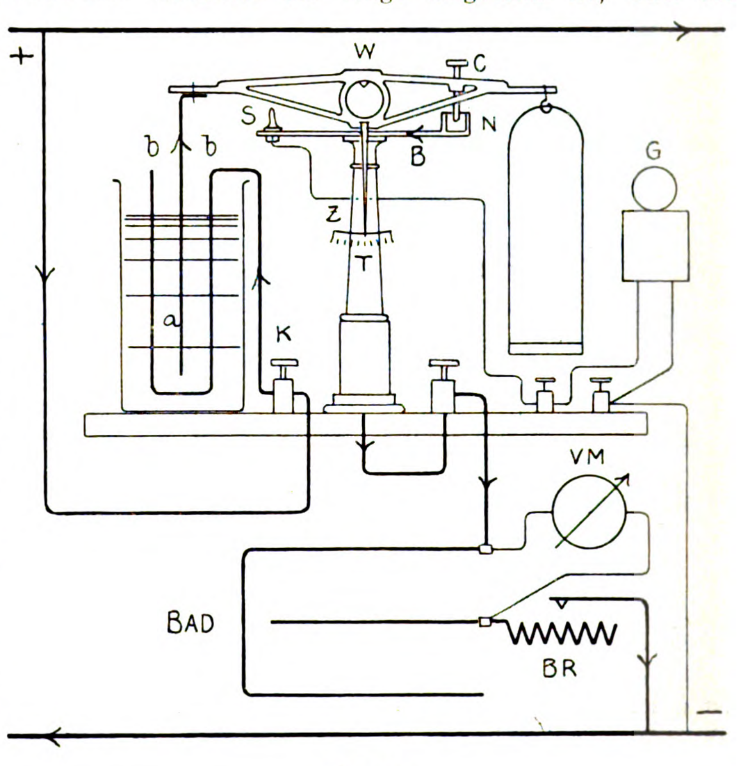


Fig. 329.

Wagebalken durch kleine Tariergewichte, welche der Kathode *a* das Gleichgewicht halten, eingestellt; es steht dann der Zeiger *z* der Wage auf Null der Gradskala, und der linke Arm des Wagbalkens stösst an den isolierten Signal-Kontaktstift *S* an. Man reguliert jetzt mittels der Stellschraube *C* so lange, bis dessen unteres Ende bei der Nullstellung des Zeigers gerade die Quecksilberoberfläche des Napfes *N* berührt.

Handelt es sich nun beispielsweise um Gewichtsversilberung, wofür die Wage hauptsächlich gebaut ist, so legt man die aus nachstehender Tabelle entnehmbaren Vergleichsgewichte auf,

1) Siehe Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. Vierte Auflage. 1900.

worauf der Stift *C* in das Quecksilberbad eintaucht, dadurch den Stromkreis schliessend. Sobald das Aequivalent an Kupfer auf der Voltameterplatte *a* ausgeschieden ist, hebt sich der Wagebalken *W* auf der Wagschalenseite, und

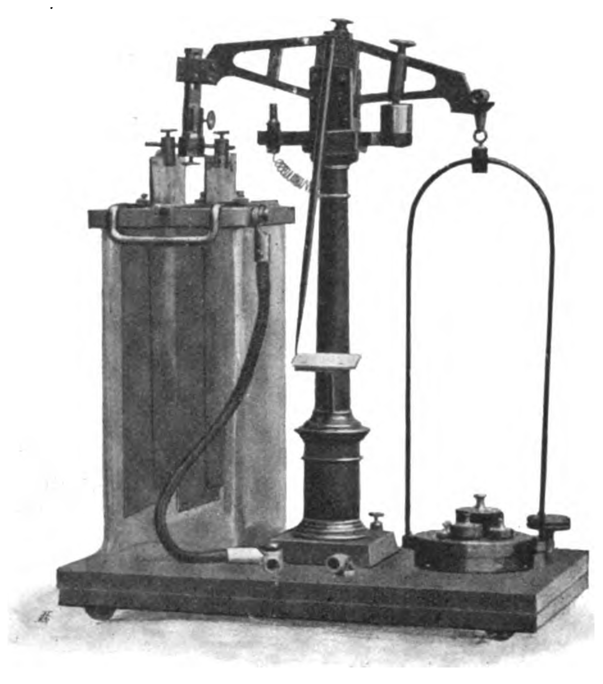


Fig. 330.

wenn er die horizontale Lage erreicht hat, hört der Kontakt im Quecksilbernapf auf und wird gleichzeitig derjenige zwischen dem Stift *S* und dem Wagebalken hergestellt, wodurch das Glockensignal zum Tönen kommt. Die Verbindung der Klingel mit der ganzen Apparatur ist aus Fig. 329 ersichtlich.

Wenn ausgeschieden werden sollen g Silber,	müssen nach Tarierung auf der Wagschale aufgelegt werden g Gewichte
1	0,262
2	0,524
3	0,786
4	1,048
5	1,309
10	2,619
20	5,228
30	7,856
40	10,477
50	13,093
100	26,186

Es ist in obiger Tabelle darauf Rücksicht genommen, dass das ausgeschiedene Kupfer in der Voltameterlösung einen Auftrieb erfährt, und zwar gemäss dem spezifischen Gewichte der angewandten Lösung von 1,2.

Die Gesamtansicht des Instrumentes ist in Fig. 330 gebracht. Es sei bemerkt, dass das Instrument selbstredend für alle technischen elektrochemischen Arbeiten verwendbar ist, wobei Ampèrestunden zu registrieren sind oder Reaktionen nach einer berechenbaren Ampèrestundenzahl als vollendet zu betrachten sind. Je nach der Stärke des Arbeitsstromes werden die Voltameter-Kathoden dimensioniert, so dass die Kathodenstromdichte im Voltameter 1,8 Amp. nicht übersteigt.

Das Instrument, welches im Deutschen Reiche unter Nr. 120843 patentiert ist, wird von der Firma Wilh. Pfanhauser, Berlin und Wien, ausgeführt.

(Eingegangen: 1. September.)

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN IN DER ALKALI- UND CHLOR-INDUSTRIE.

II.

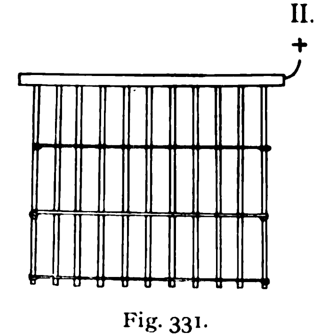


Fig. 331.

Chlorate (Fortsetzung). Imhoff, Raschen und die United Alkali Company, **Verbessertes Verfahren für die elektrolytische Herstellung von Chloraten** [1]), elektrolysieren 70° C. heisse, alkalische Lösungen der Alkali- oder Erdalkalimetall-Chloride mit Anoden von Gitterform (Fig. 331), die aus Platin- oder Platiniridium-Drähten oder Streifen zusammengesetzt und Nickelkathoden gegenübergestellt werden.

1) Engl. Patent Nr. 19120 von 1900.

III.

Alkali und Chlor. Zur Geschichte der Entwicklung des **Glockenverfahrens** [1]), welches in der Technik der Chloralkali-Zersetzung eine erhebliche Bedeutung erlangt und neuerdings den Gegenstand einer interessanten Untersuchung



1) Häussermann, Dinglers polytechn. Journal **1900**, Bd. 315, 475; Haber, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 191; Borchers, diese Zeitschrift **5**, 407, **7**, 242.

von Adolph[1]) gebildet hat, erhielten wir gelegentlich eines Besuches der Fabrik des „Vereins für chemische und metallurgische Produktion" in Aussig a. E. einige bemerkenswerte Mitteilungen:

Schon in der Mitte der achtziger Jahre, bei Beginn der Einführung der elektrolytischen Chloralkali-Zersetzung in den Grossbetrieb, erwies sich der Umstand als unbequem, dass man bei dem damaligen Stande der Diaphragmenfrage nur verdünnte Aetzalkali-Lösungen erhalten konnte. Sobald die Konzentration ein bestimmtes Maass überschritt, störte die vermehrte Diffusion der Aetzalkalien in den Anodenraum den Prozess durch Hypochlorit- und Chloratbildung in so empfindlicher Weise, dass sogleich der Wunsch nach einer Zerlegung der Flüssigkeit in Schichten entstand, welche so angeordnet sein mussten, dass die der chlorhaltigen Anodenlauge zunächst stehende Schicht nur einen minimalen Gehalt an Alkalihydrat aufwies und die alkalireichste Schicht sich an der Kathode befand. Die Möglichkeit hierzu war zwar durch das Hintereinanderschalten mehrerer dünner Diaphragmen gegeben, die Badspannung hätte aber dann wesentlich vermehrt werden müssen, und Störungen waren um so eher zu befürchten, als durch Zufälligkeiten leicht eine Entmischung der Salzlösung zwischen den einzelnen Diaphragmen, also eine erhebliche Verminderung ihres Leitvermögens eintreten konnte. So blieb doch nichts übrig, als das eine Diaphragma beizubehalten und ein solches zu wählen, welches ohne Vermehrung des inneren Widerstandes die Diffusion thunlichst einzuschränken gestattete. Für diesen Zweck kamen nur dicke Lagen von Sand, Glaspulver und dergl. in Betracht, das für ähnliche Fälle schon in Anwendung stand. Trotzdem führte die Idee, auf diese Diaphragmen zurückzugreifen, einen wesentlichen Schritt weiter, denn in Anbetracht ihrer Natur war man gezwungen, sie und mit ihnen auch die Elektroden horizontal übereinander anzuordnen, die Anode zu oberst. Fand jetzt die Zufuhr frischer Salzlösung kontinuierlich an der Anode statt, so hatte man erreicht, was beabsichtigt war: die Zerlegung der Lösung in Schichten, obenauf eine mit Chlor gesättigte, darunter die chlorärmeren, dann ging es durch die gewissermaassen „neutrale Zone" im Diaphragma hindurch zu den immer alkalireicheren Kathodenlaugen-Schichten, alle im Zustande hoher Konzentration und guter Leitfähigkeit. Von hier bis zur Entfernung des Diaphragmas war dann nur noch ein Schritt. Jetzt musste man natürlich die Anoden in die Höhe rücken, die Kathoden seitlich von der Anode, jedoch in bedeutend tieferer Lage, anbringen und letztere mit einer Glocke umgeben. Mit dieser Anordnung erzielte man gleichzeitig sehr willkommene Differenzen in der Strömungsgeschwindigkeit der einzelnen Schichten: im kleinen Anodenraume, in welchem, um jede Verringerung des Leitvermögens zu vermeiden, dauernd ein lebhaftes Durchrühren der Salzlösung erfolgen muss, rasche Strömung, und in der tiefer liegenden neutralen Zone eine äusserst langsame Bewegung.

Das Verfahren liefert thatsächlich die von Häussermann und Haber angeführten vorzüglichen Stromausbeuten. In Uebereinstimmung damit steht eine höchst interessante, uns zugekommene Angabe, nach welcher die verwandten Kohlenanoden ohne Erneuerung ununterbrochen $1\frac{3}{4}$ bis 2 Jahre im Betriebe bleiben. Das ist nur deshalb möglich, weil infolge der gut geregelten Strömungsverhältnisse der Entmischung der Anodenlösung und damit der Hypochlorit- und Chloratbildung und jeder schädlichen Sauerstoffentwicklung vorgebeugt ist, die in kürzester Zeit zu einer raschen Zerstörung der Anoden führt[1]). Es ist nicht einmal nötig, die sehr kostspieligen, allerdings vorzüglichen, graphitierten Elektroden zu verwenden, die in den letzten Jahren in den Handel gekommen sind; die ordinären dicken Kohlenstifte, wie sie unter anderem für grosse Bogenlampen benutzt werden, haben die erwähnte befriedigende Lebensdauer.

Dies alles sieht jetzt recht einfach und selbstverständlich aus, man muss sich aber vorhalten, dass das Glockenverfahren in seiner jetzigen Form bereits anfangs der neunziger Jahre ausgebildet war, und dass bei der Konstruktion der geheim gehaltenen Einzelheiten grosse Schwierigkeiten zu überwinden waren.

Das Verfahren ist in Oesterreich in der Aussiger Fabrik, in Deutschland in einer dem Salzbergwerk Neustassfurt gehörigen Anlage zu Bitterfeld und in noch zwei anderen Fabriken eingeführt. Gegenwärtig wird schon mit etwa 24000 Glocken, welche zu je 25 in einem Bade angeordnet sind, gearbeitet, woran sich in den nächsten Jahren voraussichtlich bedeutende Vergrösserungen schliessen werden.

Cohu und Geisenberger, **Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aetzalkali und Chlor aus Chloralkali-Lösungen**[2]), nehmen die Elektrolyse unter einer derartig starken Abkühlung der Salzlösung vor, dass das entstandene

1) Diese Zeitschrift **7**, 581; vergl. auch Foerster, Zeitschr. f. angew. Chemie **1901**, 647.

1) Winteler, diese Zeitschrift **5**, 10, und **7**, 356; Zellner, ebenda **5**, 450, und **7**, 521; Weightmann, The Engineering and Mining Journal, 4. August 1900; Foerster, a. a. O. und diese Zeitschrift **7**, 793; Adolph, a. a. O.

2) D. R.-P. Nr. 121932 vom 4. 4. 00; engl. Patent Nr. 6312 von 1900.

Aetzalkali sofort in fester Form abgeschieden wird. — Fig. 332 zeigt einen Querschnitt, Fig. 333 einen Längsschnitt durch den hierzu benutzten Apparat. Ein mit der Salzlösung zu etwa $^2/_3$ gefüllter, auf Rollen *i, i* gleitender und um die feststehenden hohlen Wellenstücke *b* und *c* drehbarer Metallcylinder *a* taucht in das Becken eines von dem Kühlrohrsystem *m* durchzogenen Kühlgefässes *d*. Innerhalb des als Kathode dienenden Cylinders *a* ist ein an den Wellenstücken *b* und *c* befestigtes Gefäss *e* angebracht, dessen Wandungen aus nichtleitendem und gegen Chlor beständigen Material bestehen. Die obere, im Querschnitt ⁀‿-förmig erscheinende Wandung dieses Gefässes ist geschlossen; am unten liegenden Teile ist das Gefäss *e* durchbrochen, und an dieser Stelle sind an Querrippen *h, h* die Anodenstäbe *g, g* befestigt. Anode und Kathode erhalten ihre Stromzuführung durch Bürsten und Schleifringe bei *b* und *c*. Der Antrieb des Cylinders *a* erfolgt durch das Zahnrad-Vorgelege *h, j*. Ueber dem Gefässe *e* ist noch ein feststehender Kasten *f* angebracht, welcher durch die hohle Welle *b* entleert oder gefüllt werden kann, während die hohle und zur Vermeidung des Austrittes von Flüssigkeit genügend nach oben verlängerte Welle *c* die Ableitung für das in *e* aufsteigende Chlor bildet. Die Salzlösung in *a* und *e* kann „zum Schutze des entwickelten Chlors" mit einer leichten und indifferenten Flüssigkeit [1]) überschichtet werden.

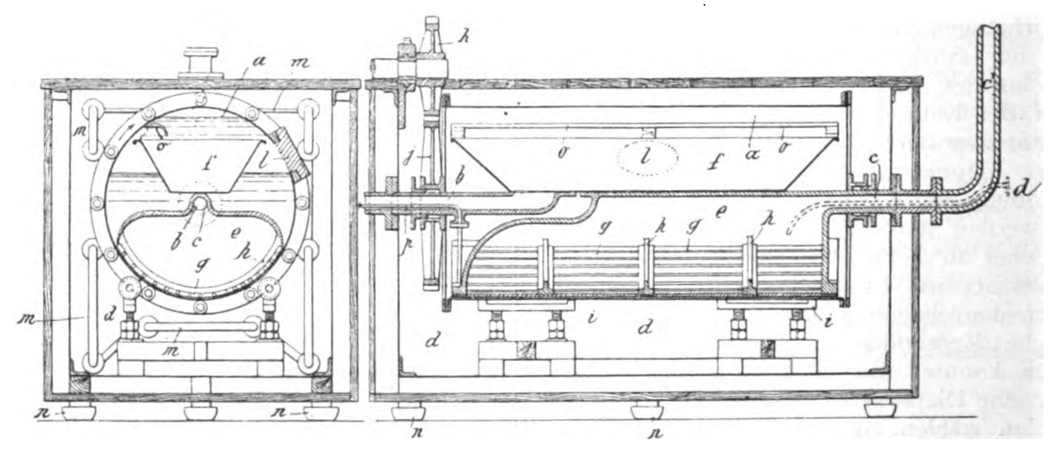


Fig. 332. Fig. 333.

Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende: Während der Rotation des Cylinders *a* wird die auf —30° bis —38° C. abgekühlte Salzlösung an der Stelle zwischen *g* und dem jeweils gegenüber befindlichen Teile der Kathode zersetzt. Die Lösung soll ein spezifisches Gewicht von etwa 21° Bé. haben; sie kann auch konzentrierter sein, darf aber den Sättigungsgrad nicht erreichen. An *a* scheidet sich infolge der tiefen Temperatur sofort festes Alkali aus, welches anhaftet, durch das Messer *o* abgeschält und in *f* gesammelt wird. Das Chlor entweicht, wie oben beschrieben, durch *c*. — Die Verfasser geben dann noch eine andere Ausführungsform des Apparates mit trichterförmig ineinander gesteckten Elektroden an.

Der dieser Erfindung zu Grunde liegende Gedanke ist allerdings neu und beachtenswert, aber gar so glatt, wie Cohu und Geisenberger sich die Sache denken, verläuft der Prozess wohl doch nicht. Die Ausscheidung des Alkalis darf trotz der Rotation des Kathodencylinders nur in sehr dünner Schicht erfolgen, weil sich sonst der Widerstand enorm erhöht. Ferner kommt Natron vermutlich in Form von $2\,NaOH + 7\,H_2O$ zur Abscheidung; die Salzlösung wird also, wenigstens bei dem beschriebenen diskontinuierlichen Betriebe, rasch konzentrierter, und damit wächst die Gefahr, dass Kochsalz ausfällt. Diese Gefahr besteht übrigens von vornherein, weil bekannt ist, dass Chlor aus gesättigten Chlornatriumlösungen Kochsalz herausfällt [1]). Weiter: Wie steht es mit der Abscheidung von Krystallwasserchlor, und muss nicht bei diesen tiefen Temperaturen die Badspannung erheblich gesteigert werden? — In ihrem englischen Patent geben die Verfasser an, dass sich bei genügend tiefen Temperaturen an der rotierenden Kathode Alkalimetall abscheide.

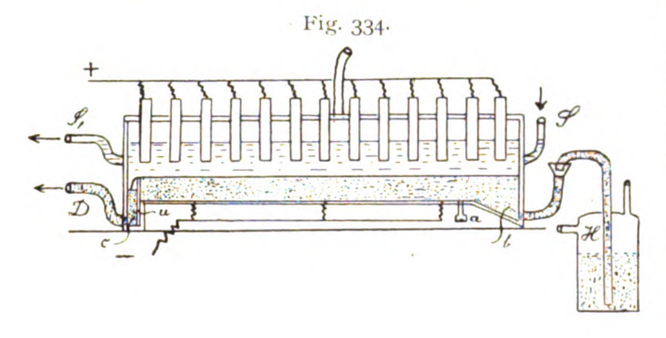
Borchers hat die Verbesserungen, welche die Firma Solvay & Co. an ihren früheren Apparaten [2]) vorgenommen hat, bereits angedeutet [3]). Das D. R.-P. Nr. 104900 [4]) derselben

1) Zum Beispiel Petroleumbenzin; siehe das engl. Patent.

1) Kohn und O'Brien, diese Zeitschrift **5**, 386.
2) Diese Zeitschrift **5**, 351.
3) Diese Zeitschrift **7**, 241; siehe auch Häussermann, Dinglers Polytechn. Journ. **315**, 473.
4) Vom 19. 3. 98; engl. Patent Nr. 7470 von 1898.

Firma: **Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathode,** giebt eine ausführliche Beschreibung der Neuerungen. In den bisher benutzten Apparaten mit Quecksilberkathode besteht nach Solvay die Unbequemlichkeit; dass beträchtliche Metallmengen in beständigem Cirkulationsflusse erhalten werden müssen, zu welchem Behufe die verschiedensten Mittel in Verwendung stehen. Erfährt nun aus irgend einem Grunde die Quecksilberbewegung Einhalt, so werden die Apparate von Quecksilber entblösst, woraus sich Störungen ergeben können. Bequemer und sicherer ist es (siehe Fig. 334, Längsschnitt, und Fig. 335, Oberansicht), unter Benutzung der

Fig. 334.



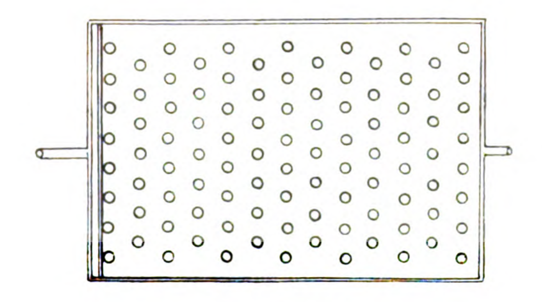


Fig. 335.

bekannten Thatsache, dass sich das Amalgam an der Oberfläche des Quecksilbers zu halten strebt, nur diese Oberfläche dauernd zu erneuern, während die tieferen Schichten dauernd in Ruhe verharren. Man lässt zu dem Zwecke das Amalgam an einem Apparatende *c* durch einen ungefähr in der Höhe des Quecksilberspiegels verstellbar angebrachten Ueberlauf *u* abfliessen, während der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers am entgegengesetzten Apparatende bei *b* in einem vertieften Teile, welcher zugleich ein Reservoir bildet, erfolgt. Der Apparat, der bezüglich Länge und Breite in sehr grosser Bemessung hergestellt werden kann, enthält daher keine mechanische Bewegungseinrichtung, und selbst dann, wenn in der Zufuhr ein Stillstand eintritt, bleibt doch der Boden der Zelle stets mit Quecksilber bedeckt. *a* ist eine Entleerungsschraube, S und S_1 sind die Zu- und Abführungsrohre für die Salzlösung, welcher zur Förderung der Cirkulation von der Quecksilber-Oberfläche eine Bewegung in der gleichen Richtung erteilt wird. Das überlaufende Amalgam tritt durch ein Uebersteigrohr D in einen, nach dem gleichen Prinzipe wie der Elektrolysator mit oder ohne methodische Cirkulation der Flüssigkeit eingerichteten Zersetzungsapparat, aus welchem das Quecksilber durch den Montejus H in die Zelle zurückbefördert wird. — Der Hauptvorteil dieser Einrichtung soll darin bestehen, dass man nicht, wie bei anderen Apparaten, an eine vorher festgesetzte Abflussmenge gebunden ist, sondern dass man eine jeweilig als vorteilhaft sich ergebende Abflussmenge herstellen kann, ohne dass die gute Ausnutzung des elektrischen Stromes eine Störung erfährt. Man kann selbst bis zur sonst unthunlichen Erzeugung von festem, obenauf schwimmendem Amalgam gehen, dessen Abziehen keine Schwierigkeiten bietet.

Solvay verweist darauf, dass die Cirkulation in seinem Apparate nicht von der Amalgam-

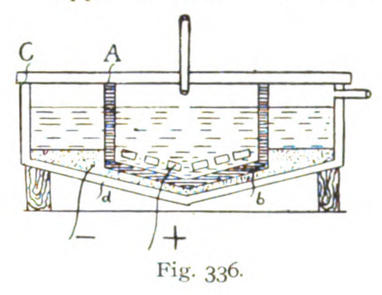


Fig. 336.

bildung selbst bedingt wird, wie es dagegen in dem **Elektrolysierapparat mit Quecksilberkathode** von Brunnel[1]) der Fall ist. Dieser Apparat (Fig. 336) besteht aus ineinander angeordneten Kufen A und C mit trichterförmig geneigtem Boden b und d, deren Zwischenraum von dem als Kathode dienenden Quecksilber ausgefüllt wird, so dass das an dem porösen Boden der inneren Kufe sich bildende Amalgam beständig an diesem nach der Seite emporsteigt, worauf es entweder einer sofortigen Zerlegung (z. B. durch Wasser) unterliegen oder durch ein Rohr abgeleitet werden kann. Es liegt, wie Solvay betont, auf der Hand, dass diese Art des Berührungswechsels zwischen Quecksilber und Salzlösung einer ganzen Reihe von Zufälligkeiten unterworfen ist; die Cirkulation vollzieht sich nur träge, und die Apparatur wird ungemein verwickelt.

Das dem Brunnelschen Apparate zu Grunde liegende Prinzip ist eigentlich kein anderes als

1) D. R.-P. Nr. 96020 vom 18. 5. 97; vergl. diese Zeitschrift **4**, 474.

das von Hargreaves verwandte, nur dass Brunnel statt einer festen eine flüssige Kathode verwendet. An sich aber ist es widersinnig, sich des Vorteiles, den man mit der Verwendung einer Quecksilberkathode erzielt, nun dadurch zu begeben, dass man doch wieder ein Diaphragma einschaltet. Dieselbe Eigentümlichkeit erscheint auch bei dem Apparate von Grudo und Bisazze[1]) (siehe die Fig. 337). *M* ist der Elektrolysator, *N* das Amalgam-Zersetzungsgefäss. Das Quecksilber bewegt sich in der Richtung der Pfeile aus dem Diaphragmenrohr *D* von *M* nach *N* und durch das Rohr *B* nach *D* zurück. Innerhalb des Diaphragmas wirkt es hauptsächlich mit seiner oberen Fläche als Kathode. Das dort gebildete Amalgam fliesst, unterstützt von den in der gleichen Richtung sich bewegenden Wasserstoffblasen schräg nach aufwärts, entlang der porösen Wandung und gelangt dann in das Zersetzungsgefäss, von wo das regenerierte Quecksilber in kontinuierlichem Strome durch *B* dem Kathodenraum wieder zu-

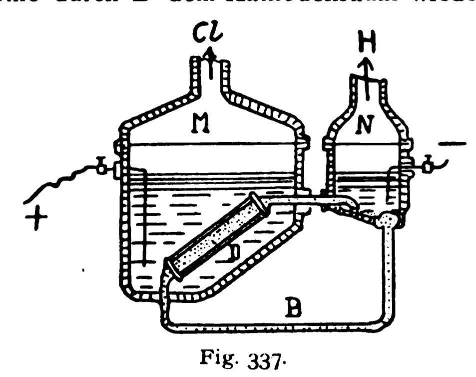


Fig. 337.

strömt. In *N* soll die Zersetzung des Amalgams bei Zugabe von Schwefeleisen besonders ausgiebig erfolgen. — Was dann, wenn das Schwefeleisen zufällig einmal kein überschüssiges Eisen enthält? — Das Bedürfnis nach einem Diaphragma bei Benutzung einer Quecksilberkathode ist nur erklärlich, wenn man annimmt, dass die Erfinder mit ungeeigneten Kohleanoden arbeiten und dann gezwungen sind, die Oberfläche der Kathode gegen die abfallenden Anodentrümmer zu schützen.

Der zur dauernden Unsitte gewordenen Methode der Nachahmung Kellnerscher Apparate unterliegt auch Rhodin bei seinem in Fig. 338, 339 und 340 veranschaulichten **Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode**[2]). In einem aus Thon, „Eisen" u. s. w. hergestellten äusseren Gefässe *a*, dessen mit Rippen *c* versehener Boden[1]) mit der „durch Patent 80212 (Kellner) geschützten Quecksilberkathode" *v* bedeckt ist, ist ein aus nichtleitendem Material bestehendes inneres Gefäss *b* drehbar angeordnet; an dessen konischem

Fig. 338.

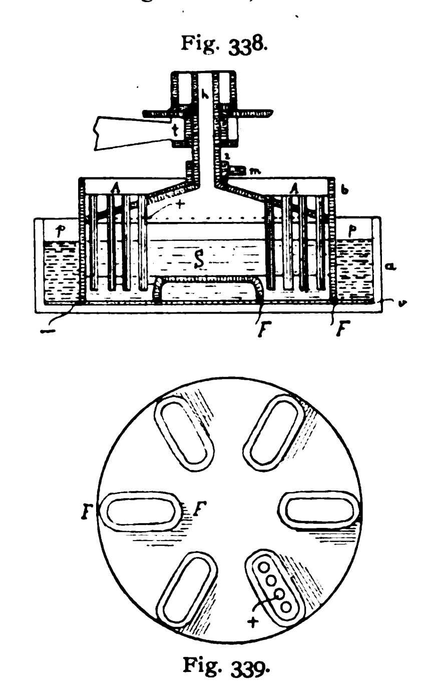
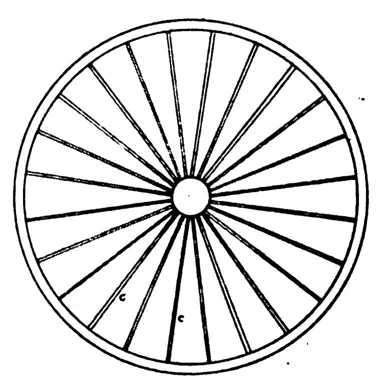


Fig. 339.

Deckel sind das Chlorableitungsrohr *h* und die Kohlenanoden *A* befestigt. Die Stromzuführung zu diesen erfolgt durch die Bürste *m* und den Schleifring *z*. Bei *t* ist diese ganze Vorrichtung zwischen Stellringen aufgehängt und wird während


Fig. 340.

des Betriebes in langsamer Rotation erhalten. In den in Fig. 339 dargestellten Boden von *b* sind bei *F*, *F* elliptische Löcher eingeschnitten, deren Begrenzung wulstartig nach unten umgebördelt ist. Die so entstandenen Rohransätze, durch welche die Anoden hindurchgeführt sind (siehe Fig. 339), tauchen in das Quecksilber ein

1) Engl. Patent Nr. 12681 von 1900; vergl. The Electro-Chemist and Metallurgist **1**, 41.

2) D. R.-P. Nr. 102774 vom 8 11. 96; siehe auch Haber, Zeitschrift für angew. Chemie **1901**, 190, Borchers, diese Zeitschrift **7**, 242; vergl. auch Jahrb. f. Elektrochemie **7**, 448.

1) Siehe die Fig. 340.



und wirken auf dieses durcheinanderrührend, während es jedoch durch die Rippen *c* am Boden des äusseren Behälters an der Umdrehung verhindert wird. Durch die gleichen Rohransätze ist der zwischen *b* und *a* verbleibende und mit Wasser gefüllte Ring *p* gegen die Salzlösung *S* abgeschlossen. In *p* erfolgt die Zerlegung des Alkalimetallamalgams durch die Kurzschlusskette Eisen-Lauge-Amalgam.

Nach Entz[1]), **elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von Soda u. s. w.**, sind alle bisher gebräuchlichen Methoden, welche die Bewegung des Quecksilbers in der Kellnerschen Zelle bezwecken, zu unbeholfen. Entz macht das geschickter. Er bringt das Quecksilber im Amalgam-Zellengefässe *Z* (siehe Fig. 341) in ein starkes magnetisches Feld, welches ein dauerndes Zu- und Abströmen des Kathodenmetalles veranlassen soll. — Leider hat das Quecksilber durchaus keine Veranlassung, sich durch das magnetische Feld in Strömung versetzen zu lassen, und wir können nicht verschweigen, dass

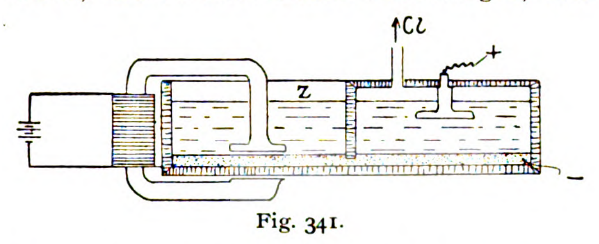


Fig. 341.

Entz offenbar nichts anderes bezweckt, als den Polschuh seines wunderthätigen Elektromagneten in zufällige metallische Verbindung mit der Amalgamschicht zu bringen. Dann hat er ja das heissersehnte Primärelement Amalgam-Natronlauge-Eisen.

Auch Grognot[2]) benutzt das Kellnersche Prinzip: Zwei konzentrische Cylinder, im inneren die Quecksilberkathode und die Anoden; Amalgamzersetzung in dem äusseren konzentrischen Ring, in welchen das Amalgam durch eine den Tauchkolben ähnliche Vorrichtung hinein- und wieder herausbefördert wird.

Zu den Diaphragmenverfahren nach dem Vorbilde Hargreaves[3]) gehört das Lakesche[4]) englische Patent Nr. 4269 von 1900: **Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Alkali und Chlor.** Die vertikalen Seiten des kastenförmigen Elektrolysators (siehe Fig. 342 und 343) werden durch ein dickes, aus Asbestpapier gefertigtes und aussen mit einer Drahtgewebe- oder Stahlspänekathode *K* belegtes Diaphragma *d* gebildet und durch Bandeisen zusammengehalten. Den Boden schliesst eine Platte *P* aus nichtleitendem Material ab. In den durch einen hydraulischen Verschluss *V* gegen den Kasten abgedichteten Bleideckel sind die Retortenkohle-Anoden *A*

Fig. 342.

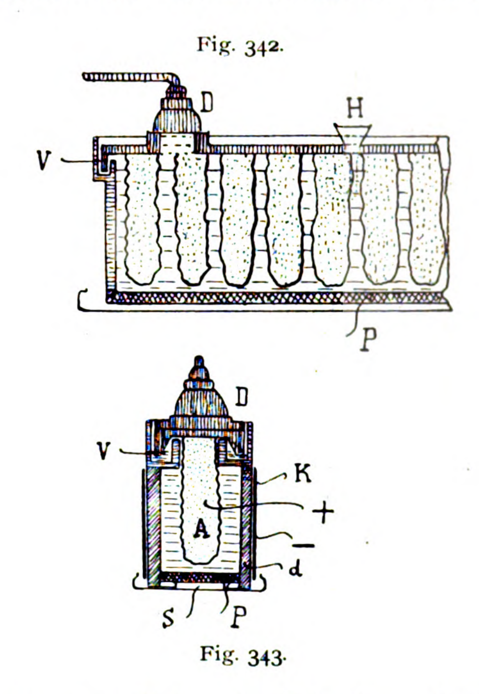


Fig. 343.

eingegossen. *D* ist ein Chlordom, durch *H* wird frische Salzlösung eingeführt. Die Kathodenlauge rieselt zwischen der Kathode und den Diaphragmenwänden herab in eine unter der Bodenplatte befindliche Sammelrinne *S*. Stromdichte 444 bis 510 Amp/qm-Kathode, Temperatur unter 80° C. Das entstandene Alkali soll sehr rein sein. —y.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber die Ueberführung Hertzscher Wellen durch leitende Flüssigkeiten. C. Nordmann. Comptes rendus **133**, 339—341 (1901). Verfasser hat gefunden, dass die Maximaldicke von Flüssigkeiten, welche noch von den von ihm verwendeten Wellen passiert wurden, d. h. die Durchsichtigkeit für diese Wellen in demselben Sinne variiert, wie die Widerstände, jedoch weniger schnell wachsen als diese. H. D.

METALLE.

Elektrometallurgie des Kupfers. G. Codora. Elettricità **20**, 20—21, 39—41, 56—57, 67 bis 70 (1901). Es werden die Prozesse der Kupferextraktion von Body, Siemens & Halske, Hoepfner und Marchese besprochen. Dem

1) Amerik. Patent Nr. 652761.
2) Franz. Patent Nr. 296022 vom 10. 1. 00; nach Chemiker-Zeitung **1901**, 72.
3) Vergl. z. B. Jahrbuch der Elektrochemie **2**, 266.
4) Bezw. Moore, Allen, Ridlon und Quincy. Ausführliche Beschreibung im Jahrbuch f. Elektrochemie **7**, 432.

Siemensschen Prozess wird der Erfolg abgesprochen. Der Hoepfnersche Prozess soll nach dem Verfasser im Erzgebirge, in Giessen und Wildenau ebenfalls mit schlechtem Erfolg betrieben werden, dagegen in Safenburg mit einem 3,4 prozentigen Erz aus Rio Tinto mit gutem Erfolg, und zwar soll derselbe 54 kg Kupfer pro 24 Pferdestunden liefern. Im übrigen werden die unsern Lesern bekannten Raffinationsprozesse besprochen. H. D.

GESCHÄFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN.

Preisliste der Fabrik **galvanischer Kohlen** von Dr. Albert Lessing, Nürnberg. Hauptpreisliste Nr. 7. Ausser den in der Preisliste genannten sehr zahlreichen Kohlensorten und -formen, welche stets vorrätig sind, kann die Firma, die als Lieferantin vorzüglicher Kohlen bekannt ist, alle Formen liefern, meistenteils sofort und ohne besonderen Kostenaufschlag, wenn die gewünschten Formen in dem reichhaltigen Modelllager der Firma vorhanden sind, aber sie lässt auch nach Zeichnungen sofort neue Formen anfertigen, dann aber gegen Erstattung der Formkosten. Wir können unseren Lesern durchaus empfehlen, sich im Bedarfsfalle die kleine reichhaltige Preisliste kommen zu lassen.

The Knecht Brothers Co. in Cincinnati, Ohio, Vereinigte Staaten, sandte uns eine Beschreibung und Empfehlung ihrer Bohrmaschinen.

DIE III. HAUPTVERSAMMLUNG DES DEUTSCHEN ACETYLENVEREINS

tagte zu Eisenach vom 1. bis 4. August 1901. Aus den in der Zeitschrift Acetylen in Wissenschaft und Industrie **4**, 321—338 (1901) abgedruckten Verhandlungen sind besonders interessant die Verhandlungen über eine Resolution betreffend den von der Regierung vorgeschlagenen Zoll auf Carbid von 40 Mk. die Tonne. Die rege Debatte ist sehr geeignet, ein Bild von dem heutigen Stande der Carbid- und der Acetylenindustrie Deutschlands zu entwerfen. Von einem Vertreter der Carbidindustrie wurde gesagt, dass Carbid inklusive Verpackung zum Preise von 160 bis 170 Mk. die Tonne verhandelt werde, und dass für diesen Preis selbst die nordischen Fabriken nicht arbeiten könnten. Wolle man die Carbidindustrie nicht ruinieren, so müsse man einen Einfuhrzoll erheben. Die Vertreter der Acetylenindustrie dagegen erklären, dass umgekehrt die Preiserhöhung des Carbides die Carbidindustrie ruinieren werde, weil dann kein Acetylen mehr gebrannt würde. Aus den Verhandlungen seien noch folgende Angaben mitgeteilt. Bock: In Bayern, besonders am Lech und an der Isar, sind Wasserkräfte bis zu 7000 PS sofort verfügbar, abgesehen von den Hochofengasen, die aber nur zur Carbidindustrie gebraucht werden können, wenn der Schutzzoll eingeführt wird. Knappich: In Bayern sind noch über 100000 Wasser-Pferdekräfte auszunutzen, deren Ausbau in den allerschwierigsten Fällen höchstens 1000 Mk. pro Pferdestärke kosten würde. Festge hat in Norwegen eine Kraft von 6000 PS gekauft, mit der er die Tonne Carbid zu 110 Mk. wird herstellen können. Frank warnt vor Ueberschätzung des Wertes der Hochofengase für die Carbidindustrie. Nach Prüfung Sachverständiger stellt sich die Pferdekraftstunde des Hochofengases nicht unter 1,5 Pf., d. i. etwa das Drei- bis Vierfache der natürlichen Wasserkräfte. Erdmann behauptet, dass die Hochofengase einer einzigen Mansfelder Gewerkschaft, die jetzt kaum mit 0,25 Pf. pro Kubikmeter verwertet werden, beim Betrieb elektrischer Oefen allein zur Deckung des deutschen Carbidbedarfes ausreichen würden. Nach Frank kostet die Pferdekraft der Hochofengase 120 bis 150 Mk. Caro glaubt, dass die Carbidwerke mit einem Preise von 160 bis 170 Mk. pro Tonne bestehen könnten, jedenfalls würden die deutschen Carbidwerke für 210 Mk. gern arbeiten. Schliesslich wurde eine Resolution gegen den Zoll angenommen:

„Die am 2. August 1901 in Eisenach tagende Hauptversammlung des Deutschen Acetylenvereins spricht sich gegen die beabsichtigte Einführung eines Schutzzolles auf Calciumcarbid aus, da ein solcher die weitere Ausbreitung des volkswirtschaftlich wichtigen Acetylenlichts hemmen und die in Deutschland so hoch entwickelte Acetylenindustrie auf das empfindlichste schädigen würde. Sie bevollmächtigt den Vorstand, in einer motivierten Eingabe an den Reichskanzler, die Bundesregierungen, den Bundesrat und den Reichstag der Einführung des neuen Schutzzolles entgegenzutreten."

Die zweite, nicht minder wichtige Frage betraf die Aufstellung von Normen für stationäre Acetylenapparate, die einerseits das Publikum vor fehlerhaften und explosionsgefährlichen Apparaten warnen, anderseits das berechtigte Interesse der Apparatfabrikanten berücksichtigen sollen. Die schliesslich aufgestellten Normen lauten: 1. Sämtliche zur Entwicklung, Reinigung und Aufspeicherung des Acetylens dienenden Apparate dürfen nur aus Eisenblech oder Gusseisen angefertigt sein. 2. Für die Grösse der Entwickler gilt als Norm die Anzahl der damit bei regelrechtem Betriebe zu speisenden Flammen von je 10 Liter Konsum in der Stunde. 3. Bei Herstellung aus reinem, oder verzinktem, oder verbleitem Eisenblech hat die Wandstärke der Entwickler, Wäscher, Reiniger und Trockner mindestens zu betragen: bis zu 5 Flammen 0,75 mm, bei 5 bis 30 Flammen 1 mm, 30 bis 100 Flammen 1,25 mm, 100 bis 250 Flammen 1,5 mm, über 250 Flammen 2 mm, aber unter allen Umständen so viel, dass eine Formveränderung ausgeschlossen erscheint, sofern nicht durch die Konstruktion eine Sicherung in anderer Weise geboten ist. Reiniger, Wäscher und Trockner müssen für alle Fälle eine Wandstärke von mindestens 1 mm haben. 4. Böden, Deckel und Mannlöcher müssen,



soweit sie nicht aus Gusseisen hergestellt sind, mindestens die $1\frac{1}{2}$ fache Stärke der oben angegebenen Minimalstärke haben. Natürlich muss auch hier in konstruktiver Hinsicht die Formsicherheit gewahrt werden. 5. Für Gusseisen gelten die Normalien der Deutschen Gas- und Wasserfachmänner. 6. Entwickler, Reinigungsapparate und Gasbehälter müssen entweder genietet oder doppelt gefalzt und gelötet sein. 7. Apparate, welche keinen kreisrunden Querschnitt haben, sind konstruktiv so zu sichern, dass eine Formveränderung ausgeschlossen ist. 8. Alle Rohrverbindungen oder Wassertöpfe sind aus Guss- oder Schmiedeeisen herzustellen. Bei Verschraubungen, Hähnen und Ventilen ist die Verwendung von Messing oder Bronze gestattet. 9. Die besonders aufgestellten Gasbehälter müssen mindestens folgende Stärken haben: a) äusserer Behälter: bis 0,3 cbm Inhalt 1 mm, 0,3 bis 1 cbm 1,5 mm, 1 bis 5 cbm 2 mm, über 5 cbm 2,5 mm; b) innere Glocke: bis 0,3 cbm Inhalt 0,75 mm, 0,3 bis 5 cbm 1 mm, über 5 cbm 1,50 mm. Die Deckel und Böden müssen je 0,5 mm stärker sein. 10. Bei solchen Gasbehältern, welche einen Teil des Entwicklers bilden, gelten die für letztere aufgestellten Vorschriften. 11. Bei Apparaten mit mehr als fünf Flammen, bei welchen die jeweilig eingeführte Carbidmenge nicht auf einmal zur Vergasung gebracht wird, müssen Wasserzuführung und Carbidfüllung von aussen ohne Unterbrechung des Betriebes zugänglich sein. Der nutzbare Gasbehälterraum muss so gross sein, dass er für jede vorgesehene Normalflamme zu 10 Liter Stundenverbrauch 7,5 Liter beträgt. Die Vorrichtung, welche das Abströmen desjenigen Gases ermöglichen soll, welches der Gasbehälter nicht mehr aufnehmen kann, muss so weit dimensioniert sein, dass sie dem Gaszuführungsrohre an Querschnitt mindestens gleichkommt. 12. Es müssen unter allen Umständen Vorkehrungen getroffen werden, die ein Einfrieren der Apparate unmöglich machen. 13. Die mit dem Verbande der Deutschen Privat-Feuerversicherungs-Gesellschaften vereinbarten Sicherheitsvorschriften, sowie die landespolizeilichen Vorschriften sind ausserdem innezuhalten. 14. Die Abmessung der Nebenapparate (Wäscher, Reiniger, Wassertöpfe) sowie die Rohrleitungen und Hähne sollen in richtigem Verhältnis zu der angenommenen Leistung der Apparate stehen. 15. Die Materialien der Reiniger und Wäscher müssen widerstandsfähig gegen die anzuwendende Reinigungsmasse sein. 16. An jedem Entwicklungsapparate muss ein Schild befestigt sein, welches den Namen der Apparate-Bauanstalt, das Jahr der Aufstellung und die Maximalzahl der Normalflammen zu 10 Liter enthält. Ebenso muss der Gasbehälter ein Schild tragen, welches den Namen der Apparate-Bauanstalt, das Jahr der Aufstellung und den nutzbaren Inhalt des Gasbehälters angiebt. 17. Der Lieferant des Apparates ist verpflichtet, dem Käufer genaue Betriebsvorschriften nebst Zeichnung und Beschreibung des Apparates zu übergeben. Beschreibung und Zeichnung sind im Apparateraum aufzuhängen.

Nach Annahme dieser Normen beschäftigte sich die Versammlung mit der Vereinbarung mit den Feuerversicherungs-Gesellschaften, betreffend die frostsichere Aufstellung von Acetylenapparaten, ferner wurden Resolutionen zu den Normen im Carbidhandel gefasst, und schliesslich wurde ein Bericht von **Janet** über Versuche entgegengenommen, die die Compagnie Française de l'Acetylen dissous mit in Aceton gelöstem und mit von einer Mischung von Thon, Kohle und Kieselgur aufgesogenem Acetylen in England angestellt hat. Die Versuche erwiesen die Ungefährlichkeit des auf 15 Atmosphären zusammengepressten Acetylens.

H. D.

Monatliche Preisnotierungen für Chemikalien, welche für die elektrochemische Industrie von Interesse sind.

Erklärung der Abkürzungen. H. = Höchster Preis. N. = Niedrigster Preis. D = aus deutschen Preislisten. Metallges. Frkf.-M. = Metallgesellschaft, Frankfurt a. M. A. Therm.-Ges. Ess. = Allgemeine Thermit-Gesellschaft m. b. H., Essen-Ruhr. Anh. Bl.- u. S.-W. = Anhalter Blei- und Silberwerke, Silberhütte Anhalt. — Antwerpen, Berlin, Eisleben, Hamburg, London, Manchester bedeuten Marktberichte aus den betreffenden Städten.

Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. August Preise		16. bis 31. August Preise		1. bis 15. Sept. Preise		16. bis 30. Sept. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
1	Alkohol, -Aethyl, 70er				42,80	—	42.00	42,50	40,50	41,90	Berlin.
2	— -Methyl, techn., 90%	100 kg	165,00	—	165,00	—	165,00	—	165,00	—	de Haën, Hannov.
3	Aluminium-Metall in Barren	kg	2.30	2,50	2,30	2,50	2,30	2,50	2,30	2,50	Metallges. Frkf.-M.
4	— — in Blech, 1—3 mm	„	4,50	—			4.50	—			D
5	— — in Blättern, 0,5 mm	„	4.75	—			4,75	—			„
6	— — fein gekörnt	„	4,90	5,25			4,90	5,25			„
7	— Pulver	„	8,00	—	8,00	—	8,00	—	8,00	—	de Haën, Hannov.
8	— Bronze { 5% Al		3.00	—			3,00	—			D
9	— Bronze { 10 „ „		4.00	—			4.00	—			„
10	Aluminiumcarbid	kg	3,00	—			3,00	—			„
11	Ammoniumcarbonat, subl. in Stücken	100 kg	78.50	81,00			78,50	81,00			„
12	— -chlorid. kryst., f. galv. Elem.	100 „	60,00	—	60,00	—	60,00	—	60,00	—	de Haën, Hannov.
13	— — sublimiert	100 „	74,00	—	74,00	—	74,00	—	74,00	—	„
14	— -percarbonat										—
15	— -persulfat	kg	2.50	—	2,50	—	2.50	—	2.50	—	D



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. August Preise N.	H.	16. bis 31. August Preise N.	H.	1. bis 15. Sept. Preise N.	H.	16. bis 30. Sept. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
16	Ammoniumsulfat, roh	Tonne	217,00	220,00	216,00	217,00	216,00	217,00	220,00	—	Manch. u. London.
17	— — rein kryst.	100 kg	40,00	—	40,00	—	40,00	—	40,00	—	de Haën, Hannov.
18	— — reinstes	100 „	—	68,00	—	68,00	—	68,00	—	68,00	„
19	Antichlor, siehe Natriumhyposulfit.										—
20	Antimon	Tonne	675,00	—	675,00	654,50	685,00	—	685,00	664,50	London.
21	—	100 kg	63,00	63,50	63,00	63,50	62,50	63,00	62,00	62,50	Metallges. Frkf.-M.
22	— -oxyd, Pulver	kg	2,75	3,00			2,75	3,00			D
23	— -trisulfid [Antimonium crudum]	100 „	46,00	50,00			46,00	50,00			„
24	Arsen, rein kryst.	kg	1,50	—	1,50	—	1,50	—	1,50	—	de Haën, Hannov.
25	Arsenik in Klumpen	Tonne	327,20	—	327,20	—	327,20	—	327,20	—	London.
26	— pulv.	„	306,70	312,00	306,70	—	306,70	—	291,50	301,50	Manchester.
27	Baryum-Metall (elektrolytisch)	g	24,00	—	24,00	—	24,00	—	24,00	—	de Haën, Hannov.
28	Beryllium-Metall, pulv.	„	25,00	—	25,00	—	25,00	—	25,00	—	„
29	— geschm.	„	150,00	—			150,00	—			„
30	Blei, spanisches	Tonne	241,50	242,70	236,50	241,50	241,50	248,00	246,80	249,30	London.
31	— englisches	„	245,50	248,00	243,00	245,50	245,50	253,00	253,00	254,20	„
32	—	100 kg	23,50	24,00	23,00	23,50	23,75	24,25	24,00	24,50	Metallges. Frkf.-M.
33	— -gelb, siehe Chrom.										—
34	— -glätte	100 „	26,50	27,00	26,50	27,00	27,00	27,50	26,50	27,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
35	— -mennige	100 „	41,60	—	41,60	—	41,60	—	41,60	—	London.
36	— -sulfat	100 „	25,50	26,00	25,50	26,00	25,50	26,00	25,50	26,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
37	— -superoxyd, chem. rein	kg	3,60	—	3,60	—	3,60	—	3,60	—	de Haën, Hannov.
38	— — techn., 96—98%	100 „	85,00	—	85,00	—	85,00	—	85,00	—	„
39	— -weiss, techn.	100 „	53,00	—	52,00	—	50,00	—	50,00	—	„
40	— -zucker	100 „	38,00	39,00	38,00	39,00	38,00	39,00	38,00	39,00	Anh. Bl.- u. S.-W.
41	Blutlaugensalz, gelbes	100 „	89,00	—	89,00	—	89,00	—	89,00	—	London u. Manch.
42	— — Ia.	100 „	115,00	120,00	112,00	115,00	112,00	114,00	112,00	115,00	Köln.
43	Bor, amorph.	dg — kg	8—500	—	8—500	—	8—500	—	8—500	—	D
44	Borax, Ia., raff.	Tonne	32,00	33,00	32,00	—	31,50	32,00	31,50	32,00	Köln.
45	— kryst.	„	306,75	—	306,75	—	306,75	—	306,75	—	London.
46	— pulver.	„	327,20	—	327,20	—	327,20	—	327,20	—	„
47	— geschmolzen (Glas)	100 kg	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	270,00	290,00	D
48	Borsäure, techn. kryst.	100 „	52,00	56,00			52,00	56,00			„
49	Braunstein, gekörnt, 85—90%	100 „	29,00	—			29,00	—			„
50	— pulver., 85—90%	100 „	20,00	—			20,00	—			„
51	Cadmium-Metall, Blech	kg	12,00	—	12,00	—	12,00	—	12,00	—	de Haën, Hannov.
52	Calcium-Metall, elektrol.	g	25,00	—	25,00	—	25,00	—	25,00	—	„
53	— -carbid, 300 Liter pro Kilogramm	100 kg	18,00	21,00	19,00	23,00	19,00	23,00	24,00	28,00	Frachtbasis Hamb.
54	Carborundum	kg	3,40	—	3,40	—	3,40	—	3,40	—	de Haën, Hannov.
55	Cer-Metall	g	8,50	—			8,50	—			„
56	Cerit	kg	5,00	—			5,00	—			D
57	Chilisalpeter, siehe Natriumnitrat.										—
58	Chlor, flüss., 50 kg-Bombe, netto	kg	1,50	—	1,50	—	1,25	—	1,25	—	de Haën, Hannov.
59	Chlorkalk (Verbandspreis)	Tonne	148,30	153,40			148,30	153,40			London.
60	—	„	138,00	145,70	138,00	145,70	138,00	145,70	138,00	145,70	Manchester.
61	Chloroform, rein, Ph. G. IV.	100 kg	200,00	225,00			200,00	225,00			D
62	Chrom-Metall, 98-90%, geschm., C-frei	100 „	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	525,00	785,00	A. Therm.-G. Ess.
63	— -gelb	100 „	210,00	—			210,00				D
64	— -orange	100 „	260,00	—			260,00				„
65	— -rot	100 „	240,00	—	240,00	—	240,00	—	240,00	—	„
66	— -säure, rein	kg	270,00	—			270,00	—			de Haën, Hannov.
67	Cyankalium, siehe Kaliumcyanid.										—
68	Didym-Metall, geschm.	g	23,00	—			23,00	—			de Haën, Hannov.
69	Eisenvitriol, reinstes	100 kg	20,00	—			20,00	—			D
70	— techn., Ph. G. IV.	Tonne	50,00	60,00			50,00	60,00			„
71	Erbium-Metall, Pulver	g	13,00	—			13,00	—			de Haën, Hannov.
72	Formaldehyd (Formol), 40%	100 kg	110,00	120,00			110,00	120,00			D
73	Ferrobor (20% Bor)	kg	20,00	—	20,00	—	20,00	—	20,00	—	„
74	— -chrom, 40% Chrom	100 „	95,00	—			95,00	—			„
75	— — 50% Chrom	100 „	120,00	—			120,00	—			„
76	— — 60% „	100 „	145,00	—			145,00	—			„
77	— -mangan 50% Mn	100 „	36,00	—			36,00	—			„
78	— -mangan 80% „	100 „	45,00	—			45,00	—			„
79	— -molybdän, 50% Mo	kg	9,50	—			9,50	—			„
80	— -nickel, 50% Ni	„	3,50	—			3,50	—			„
81	— — 90% Ni	kg	5,25	—			5,25	—			„
82	— silicium, 15% Si	100 kg	33,00	—			33,00	—			„
83	— -titan, geschm., 20/25% Ti	kg	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	4,00	5,50	A. Therm.-G. Ess.
84	— -wolfram, 50%	„	3,50	—			3,50	—			D
85	— -zink, 5% Fe	„	80,00	—			80,00	—			„
86	Flussspat in Stücken	100 „	7,00	—			7,00	—			„
87	Germanium-Metall, geschm.	g	150,00	—	150,00	—	180,00	—	180,00	—	de Haën, Hannov.
88	— pulv.	„	140,00	—			140,00	—			„
89	Gold, Blech	„	4,00	—			4,00	—			„
90	Graphit, Ceylon	100 kg	120,00	—			120,00	—			„
91	Indium-Metall	g	15,00	—			15,00	—			„
92	Iridium, geschm.	g	5,00	—			5,00	—			„
93	Kalium-Metall	kg	70,00	—	68,00	—	65,00	—	65,00	—	„
94	— -bicarbonat, rein, Ph. G. IV.	100 „	70,00	—	72,00	—	70,00	—	72,00	—	D
95	— -bichromat	100 „	59,40	—	59,40	—	59,40	—	59,40	—	London u. Manch.
96	— — Ia.	100 „	64,00	—	64,00	—	63,00	66,00	66,00	—	Köln.
97	— -bisulfat, techn., geschm.	100 „	50,00	—			50,00	—			D
98	— -carbonat, raff., 80%	Tonne	36,00	37,00	35,00	36,00	35,00	36,00	31,00	35,00	Köln.
99	— — — 90%	„	40,00	—	38,50	39,50	39,00	40,00	38,00	39,00	„
100	— chloride, 80%		14,25	—							
101	— — 85 „		14,35	—							Ver-
102	— — 88 „ (Bei 500 Doppelcentnern.		14,45	—							kaufs-
103	— — 90 „ Bei kleineren Mengen		14,55	—							Syndikat
104	— — 95 „ Zuschläge per 100 kg.)		14,75	—							der Kali-
105	— — 96 „		14,85	—							werke
106	— — 97 „		14,95	—							Stassfurt
107	— — 98 „		15,15	—							
108	— — 98 „ nicht über 1/2% $NaCl$	100 kg	15,25	—							
109	— -chlorat, rein kryst., Ph. G. IV	Tonne	93,00	98,00			93,00	98,00			D
110	— -chromat, techn. kryst.	100 kg	108,00	115,00			108,00	115,00			„



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. August Preise		16. bis 31. August Preise		1. bis 15. Sept. Preise		16. bis 30. Sept. Preise		Quelle der Preisangabe
			N.	H.	N.	H.	N.	H.	N.	H.	
111	Kaliumcyanid, 98 bis 100%	100 kg	205,00	—	205,00	—	200,00	—	200,00	—	de Haën, Hannov.
112	— -hydroxyd, 80% Aetzkali	Tonne	640,00	—			640,00	—			„
113	— — 88 bis 90 „ „	„	680,00	—			680,00	—			„
114	— -manganat	100 kg	70,00	—			70,00	—			D
115	— -nitrat, Salpeter, engl. raff.	Tonne	398,00	—	398,00	—	398,00	—	398,00	—	London.
116	— — puriss., Ph. G. III	100 kg	70,00	—			70,00	—			D
117	— -percarbonat	kg	8,00	—	15,00	—	15,00	—	15,00	—	de Haën, Hannov.
118	— -hypermanganat, Ph. G. IV.	100 kg	85,00	—	80,00	—	80,00	—	80,00	—	„
119	— -persulfat	kg	5,50	—	5,50	—	5,50	—	5,50	—	„
120	— -sulfat, reinstes, Ph. G. IV.	100 kg	60,00	—			60,00	—			D
121	Kalium-Magnesiumsulfat, calciniert										
122	48% K_2SO_4	100 kg	8,00	—							V.-S. Stassfurt.
123	— — kryst., 40% K_2SO_4	100 „	6,40	—							„
124	Karnallit	100 „	60,00	—			60,00	—			D
125	Kobalt, 98 bis 99%, Stäbe	kg	30,00	—	30,00	—	30,00	—	30,00	—	de Haën, Hannov.
126	Korund	„	1,75	2,00			1,75	2,00			D
127	Kryolith, künstlicher	100 kg	70,00	—			70,00	—			de Haën, Hannov.
128	Kupfer	100 „	133,00	133,50	133,00	133,50	134,00	134,50	128,00	128,50	Metallges. Frkf.-M.
129	—	100 „	150,00	155,00	150,00	155,00	152,00	155,00	151,00	156,00	Eisleben.
130	— gew	Tonne	1340,00	1360,00	1338,00	1371,00	1355,00	1380,00	1266,00	1378,00	London.
131	— bess ausgewähltes	„	1477,50	1508,00	1475,00	1495,50	1493,00	1513,00	1457,00	1520,00	„
132	— starke Bleche	„	1700,00	—	1700,00	—	1687,00	—	1636,00	1687,00	„
133	— -legierungen:										
134	Cupromangan, 30% *Mn*, techn. *Fe*-frei	kg	3,75	—	3,75	—	3,75	—	3,75	—	A. Therm.-G. Ess.
135	— -nickel, 40% *Ni*	„	3,45	3,75			3,45	3,75			D
136	— sulfat, Ia	100 kg	46,00	46,50	46,00	—	46,00	4[illegible],50	45,50	46,00	Köln
137	— —	100 „	44,20	—	44,00	—	44,00	—	43,45	—	London.
138	— —	100 „	44,20	46,00					44,00	46,00	Manchester.
139	Lanthan-Metall, elektrolyt.	g	38,00	—			38,00	—			de Haën, Hannov.
140	— — pulv.	„	18,00	—			18,00	—			„
141	Lithium-Metall	g	10,00	—			10,00	—			„
142	Magnesium-Metall, Band	kg	42,00	—			42,00	—			„
143	— -chlorid, techn. (je nach Grösse der										Concordia, chem. F.
144	Bestellung und Art der Verpackung)	100 „	2,60	5,50							Leopoldsh.-Stassf.
145	— -oxyd, Magnesia, chem. rein, Ph. G. IV.	100 „	270,00	—			270,00	—			D
146	Mangan-Metall, geschm., *C*-frei	kg	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	4,00	5,65	A. Therm.-G. Ess.
147	— -zink, 20% *Mn*	„	2,75	3,00	2,75	3,00	2,75	3,00	2,75	3,00	„
148	— -zinn, 50% „	„	4,75	—	4,75	—	4,75	—	4,75	—	„
149	— -superoxyd, siehe Braunstein.										—
150	Mennige, siehe Blei.										—
151	Molybdän-Metall, pulv., ca. 95%	kg	9,50	—	13,00	—	13,00	—	13,00	—	de Haën, Hannov.
152	— — geschm., elektrolyt.	100 g	30,00	—	30,00	—	30,00	—	30,00	—	„
153	— -glanz	kg	3,80	4,25			3,80	4,25			D
154	— -säure, chem. rein	„	7,00	7,50			7,00	7,50			„
155	Natrium-Metall	„	4,00	—	4,00	—	3,50	—	3,50	—	de Haën, Hannov.
156	— -bicarbonat	Tonne	148,20	—	148,20	—	148,20	—	148,20	—	London.
157	— —	„	130,00	135,00	128,00	135,00	128,00	135,00	128,00	135,00	Manchester.
158	— -bichromat, pur. cryst.	100 kg	85,00	90,00			85,00	90,00			D
159	— -borax, siehe Borax.										—
160	— -carbonat, 58%	Tonne	123,00	—	123,00	—	123,00	—	123,00	—	London.
161	— -chlorid, geschm., reinstes	100 kg	200,00	—			200,00	—			de Haën, Hannov.
162	— -chlorat, reinstes	100 „	190,00	—			190,00	—			„
163	— -chromat, techn	100 „	55,00	—	55,00	—	55,00	—	55,00	—	„
164	— -hydroxyd, 76 bis 77%	Tonne	222,40	227,50			222,40	227,50			Manchester.
165	— — 70%	„	207,00	212,00			207,00	212,00			„
166	— — 60%	„	186,70	191,70	186,70	191,70	186,70	191,70	186,70	191,70	„
167	— — 70%	„	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	220,00	225,00	London.
168	— -manganat, roh	100 kg	40,00	42,00			40,00	42,00			D
169	— -nitrat, Chilisalpeter	100 „	16,80	16,90	16,90	17,45	17,45	19,85	17,30	19,85	Antwerpen.
170	— — raff.	100 „	16,90	17,00	17,00	17,40	17,35	17,55	17,40	17,55	Hamburg.
171	— — „	100 „	19,20	—	19,20	—	19,20	—	19,20	—	London.
172	— — gew.	100 „	18,40	—	18,40	—	18,40	—	18,40	—	„
173	— -perchlorat, pur.	100 kg	550,00	—			550,00	—			de Haën, Hannov.
174	— -persulfat, puriss.	kg	6,00	—			6,00	—			„
175	— — ger	„	3,25	—	3,25	—	3,25	—	3,25	—	„
176	Nickel-Metall in Barren	„	3,25	3,75	3,25	3,75	3,25	3,75	3,25	3,75	Metallges. Frkf.-M.
177	— — —	Tonne	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	3580,00	—	London.
178	— — Blech	kg	7,50	—			7,50	—			de Haën, Hannov.
179	— — Draht	„	7,00	—			7,00	—			„
180	— -oxyd, schwarz, techn.	„	3,50	3,60			3,50	3,60			D
181	— -sulfat, kryst.	100 „	90,00	95,00			90,00	95,00			„
182	— Ammoniumsulfat, kryst.	100 „	85,00	—	85,00	—	80,00	—	80,00	—	de Haën, Hannov.
183	Osmium-Metall	g	7,50	—	7,50	—	7,50	—	7,50	—	„
184	Palladium	„	4,00	—			4,00	—			„
185	Phosphor, gelb (Stangen)	100 kg	340,00	400,00			340,00	400,00			D
186	— rot (amorph)	100 „	450,00	500,00			450,00	500,00			„
187	Platin (Draht)	g	2,60	—							Heraeus, Hanau.
188	Quecksilber-Metall in Flaschen v. 34,5 kg	kg	5,35	—	5,35	—	5,35	—	5,35	—	London.
189	— -chlorid, techn., pulv.	„	5,00	—	5,00	—	4,80	—	4,80	—	de Haën, Hannov.
190	— -chlorür, techn., pulv.	„	5,90	—	5,90	—	5,70	—	5,70	—	„
191	— -sulfid, Zinnober	„	3,[illegible]0	—			6,60	—			D
192	Rhodium-Metall	g	12,00	—			12,00	—			de Haën, Hannov.
193	Rubidium-Metall, pur.	„	20,00	—			20,00	—			„
194	Ruthenium-Metall, geschm.	„	14,00	—			14,00	—			„
195	Rutil	100 kg	200,00	—			210,00	—			D
196	Salmiak, siehe Ammoniumchlorid.										—
197	Salpeter, siehe Kaliumnitrat.										—
198	Sauerstoff, Bombe von 250 Liter		8,00	—			8,00	—			de Haën, Hannov.
199	Schwefel, raff., Pulver, säurefrei	100 kg	18,00	20,00			18,00	20,00			D
200	Säuren: Essigs. Eisessig, 99 bis 100%	100 „	66,00	70,00			66,00	70,00			„
201	— 80%, rein	100 „	53,00	58,00			53,00	58,00			„
202	— 50 „ „	100 „	34,00	39,00			34,00	39,00			„
203	— 50 „ technisch	100 „	29,00	32,00			29,00	32,00			„
204	Fluorwasserstoffs., techn. rein, 50%	100 „	45,00	60,00			45,00	60,00			„
205	— arsenfrei, 40%	100 „	125,00	130,00	125,00	130,00	125,00	130,00	125,00	130,00	„



Nr.	Name der Chemikalien		1. bis 15. August Preise N.	H.	16. bis 31. August Preise N.	H.	1. bis 15. Sept. Preise N.	H.	16. bis 30. Sept. Preise N.	H.	Quelle der Preisangabe
206	Phosphorsäure, glasige	kg	2.80	3,00			2,80	3,00			D
207	— chemisch rein. flüssig, 60° Be.	100 kg	172,00	180,00			172,00	180,00			„
208	— roh, 43%	100 „	45,00	50,00			45,00	50,00			„
209	Pikrinsäure, kryst.	100 „	275.00	285,00			275,00	285,00			„
210	Pyrogallussäure, Ph. G. IV.	kg	16,00	16,50			16,00	16,50			„
211	Salicylsäure, chem. rein, Ph. G. IV.	„	3.55	3,80			3,55	3,80			„
212	Salpetersäure, techn. rein, 40° Be.	100 kg	32.00	—	32,00	—	32,00	—	32,00	—	de Haën, Hannov.
213	— chlorfrei, gereinigt, 40°	100 „	36.00	—	36.00	—	36,00	—	36,00	—	„
214	Salzsäure, roh, 1.190	100 „	13.50	—	13,50	—	13,50	—	13,50	—	„
215	— gereinigt, arsenfrei, 20° Be.	100 „	9,50	—	9,50	—	9,50	—	9,50	—	„
216	— — — 23° Be.	100 „	14,00	—	14,00	—	14,00	—	14,00	—	„
217	Schwefelsäure, roh, 66°	100 „	8,50	—	8,50	—	8.50	—	8,50	—	„
218	— gereinigt, 66° Be., Ph. G. IV.	100 „	9,50	—	9,50	—	9.50	—	9.50	—	„
219	— arsenfrei, 66° Be.	100 „	10,50	—	10,50	—	10,50	—	10,50	—	„
220	— gerein., für Akkumulat., 19° Be.	100 „	5,00	—			5,00	—			„
221	— — — — 21° Be.	100 „	5,50	—			5,50	—			„
222	— reinste, anhydr.	100 „	250,00	—	250,00	—	250.00	—	250,00	—	„
223	Selen in Stangen	kg	120.00	—	110,00	—	110.00	—	110,00	—	„
224	Silicium, kryst.	„	200,00	—			200,00	—			„
225	— amorph	„	100,00	—	100,00	—	100.00	—	100,00	—	„
226	Silber-Metall, Blech	„									D
227	— Unze in Pence engl.		$26\frac{12}{16}$	$26\frac{15}{16}$	$26\frac{14}{16}$	27	$26\frac{15}{16}$	27	$27\frac{14}{16}$	27	London.
228	Soda, siehe Natriumcarbonat.										—
229	Steinsalz, siehe Natriumchlorid.										—
230	Strontium-Metall, elektrolyt.	g	26,00	—			26.00	—			de Haën, Hannov.
231	Tellur in Stangen	kg	450.00	—			450,00	—			D
232	Thallium-Metall	„	110.00	—			110,00	—			de Haën, Hannov.
233	Thorium-Metall	g	33,00	—			33,00	—			„
234	Titan-Metall, reinstes	kg	200,00	—			200,00	—			„
235	— — rein.	„	80,00	—	80,00	—	80,00	—	80,00	—	„
236	Uran-Metall	„	800,00	—			800,00	—			„
237	Vanadium-Metall, geschmolzen	g	5,00	—			5,00	—			„
238	Wasserglas-Kalilösung, 28° Be.	100 kg	19,00	25,00			19,00	25,00			D
239	— -Natronlösung, 55 bis 50° Be.	100 „	13.00	18,00			13,00	17,00			„
240	Wasserstoff, komp. Bombe	1000 Liter	10,00	—			10,00	—			de Haën, Hannov.
241	Wismut-Metall, käufl.	kg	15.00	—	15,00	—	13.00	—	13,00	—	„
242	— — arsenfrei	„	16.50	—	16,50	—	14,50	—	14,50	—	„
243	Wolfram-Metall, rein, Pulver, 95%	„	3,50	—	3.50	—	3,50	—	3,50	—	„
244	— -säure, rein	„	22,00	—	22,00	—	22,00	—	22.00	—	D
245	Yttrium-Metall	g	14.00	—			14.00	—			de Haën, Hannov.
246	Zink	100 kg	33,00	33,50	34,00	34,50	33.50	34,00	33.50	34,00	Metallges. Frkf.-M.
247	— gew.	Tonne	337,40	340,00	340,00	350,00	344,00	350,00	341,00	344,00	London.
248	— bessere Marken	„	315,00	347,50	345,00	355,00	353,00	355,00	344,00	350,00	„
249	— gewalztes schlesisches	„	450,00	—	450,00	—	450,00	—	450,00	—	„
250	Zinn, Straits	Tonne	2341.50	2408,00	2341,50	2400,00	2326,00	2400,00	2285,00	2367,00	„
251	— englisches	„	2423,00	2474,00	2400,00	2454,00	2362,00	2475,00	2363,00	2420,00	„
252	— Ia. raff. in Blöcken	100 kg	232,00	245,00	233,00	237,00	232,00	241,00	230,00	235,00	Roberton & Bense,
253	— Ia. „ „ Stangen	100 „	234,00	247,00	235,00	239,00	234,00	243,00	232,00	237,00	Zinnwerke Tostedt
254	Zinnober, siehe Quecksilbersulfid.										—
255	Zirkonium-Metall, techn.	kg	400,00	—			400,00	—			de Haën, Hannov.

Wir bitten diejenigen Firmen, welche an der Lieferung der verzeichneten, oder anderer für die elektrochemische Industrie wichtigen Chemikalien Interesse haben, uns durch Zusendung von Preisnotierungen zu unterstützen. Auf Wunsch schicken wir zeitig Korrekturbogen der Liste aus und setzen auch gern die Namen der uns Preise aufgebenden Firmen in die Schlussspalte der Liste.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 476. Jarka, jetzt: Professor an der Staatsgewerbeschule in Reichenberg, Böhmen.

„ 676. Bose, jetzt: Göttingen, Steinsgraben 8, I.

„ 736. Gaumer, jetzt: Charlottenburg, Schillerstrasse 101, III.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 68. 17. Oktober 1901. VII. Jahrgang.

ALUMINOTHERMISCHES SCHWEISSVERFAHREN MIT HILFE EINES AUTOMATISCH WIRKENDEN ABSTICHES.

Von Dr. *Hans Goldschmidt*, Essen-Ruhr.

iese neue Ausführungsart des aluminothermischen Verfahrens, das in seiner Allgemeinheit den interessierten Kreisen bereits hinlänglich bekannt sein dürfte und in der Praxis weitgehende Verbreitung gefunden hat, beruht darauf, dass die ganze erforderliche Menge Thermit auf einmal in einen trichterförmigen Tiegel eingefüllt wird, der am Boden eine mit einem Eisenplättchen verschlossene kleine Oeffnung besitzt. Wird nun das Thermit in bekannter Weise auf der Oberfläche entzündet, so brennt der ganze Tiegelinhalt in einigen Sekunden ab; am Boden desselben sammelt sich das Metall, welches die Eisenscheibe durchschmilzt und so ein Entleeren des feuerflüssigen Gutes bewirkt.

Es fliesst auf diese Weise zuerst das Metall aus dem Tiegel und dann folgt die Schlacke, der Corund. Die Reihenfolge beim Entleeren der beiden den Tiegel füllenden Produkte ist also nach dieser Methode umgekehrt als bei der bisher gebräuchlichen; denn beim Ausgiessen des Tiegels über den Rand fliesst naturgemäss zunächst der Corund aus und dann folgt erst das Metall.

Wie bekannt, hat das aus dem Thermit hergestellte aluminogenetische Eisen eine Temperatur von schätzungsweise 3000 °C. und die Zusammensetzung eines weichen Flusseisens mit unter $^1/_{10}$ % Kohlenstoff, besitzt also die Eigenschaft eines guten Schweisseisens.

Es ist leicht ersichtlich, dass das neue Verfahren eine andere Anwendungsweise ermöglicht, als das bisher übliche Giessverfahren. Ohne weiteres ist es klar, dass es zum Rohrschweissen nicht verwendet werden kann, da das zuerst den Tiegel verlassende Metall die dünne Rohrwandung sofort durchschmelzen würde. Dahingegen leistet das neue Verfahren in den Fällen gute Dienste, wo das aus dem Thermit hergestellte Eisen zu Anschmelzungen Verwendung finden soll.

Bevor einige besondere Anwendungsarten des automatischen Verfahrens mitgeteilt werden, mag eine eingehende Beschreibung der Ausführung hier folgen.

Die Tiegel, die für einen Fassungsraum bis 100 kg Thermit, auch darüber, hergestellt werden, bestehen aus einem trichterförmigen Blechmantel, der mit einer hochfeuerfesten, basischen Masse ausgekleidet ist. Nach der Füllung mit Thermit werden diese Tiegel mit einer Blechhaube bedeckt, die in der Mitte ein Handloch hat; durch diese Oeffnung hindurch wird dann die Entzündung bewirkt.

Die ganze erforderliche Menge Thermit wird, wie bereits eingangs angedeutet, mit einem Mal in den Tiegel gegeben. Um ein gleichmässiges An- und Abbrennen des Thermits zu erzielen, ist es ratsam, den grössten Teil der Oberfläche mit „Entzündungsgemisch" zu bestreuen. Hierzu genügen etwa 20 g. Die Entzündung geschieht dann entweder durch Aufwerfen eines in Brand gesetzten Sturmstreichholzes oder mit Hilfe eines glühenden Eisenstabes.

Wesentlich zur Erreichung eines guten und ruhigen Ausfliessens ist, neben der richtigen Form der Tiegel, die Grösse und Gestalt des Ausflussloches. Dasselbe ist nach oben etwas erweitert, hat eine Länge von 30 bis 60 mm und ist in seinem engsten, untersten Teile 8 bis 12 mm weit; selbst bei Verwendung grosser Mengen Thermits ist diese Weite annähernd beizubehalten.

Die Dicke der Verschlussbleche hängt von dem Thermitquantum ab, das zur Verwendung kommt. Werden nur einige Kilogramm Thermit zur Entzündung gebracht, so ist die Dicke der Bleche 2 bis 3 mm; bei 10 bis 15 kg 4 bis 6 mm, bei grösseren Mengen sind zwei Bleche von 4 bis 5 mm Dicke übereinander zu legen. Der Durchmesser der Plättchen, welche mit Hilfe eines kleinen Hammers in die Abstich-Höhlung eingeschlagen werden, beträgt 20 bis 30 mm.

Durch dies Einschlagen der Bleche kann leicht etwas von der Tiegelwandung abbröckeln, und eine dünne Schicht dieser feuerfesten Masse bleibt — wenn nicht sorgfältig entfernt — auf dem Verschlussblech liegen. Eine derartige Schicht ist im stande, das selbstthätige Durchschmelzen der Blechscheibe zu verhindern. Man kann in solchem Falle mit einem trockenen, etwa 1,5 m langen und 10 bis 15 mm dicken Eisenstab, sobald die Reaktion im Tiegel zu Ende ist, durch die feuerflüssige Masse schnell hindurchstossen, um das Ausflussloch auf diese Weise zu öffnen; dies ist aber nur bei Anwendung kleinerer Mengen ratsam. Weit empfehlenswerter ist es, das Abfliessen des Tiegels dadurch zu bewirken,

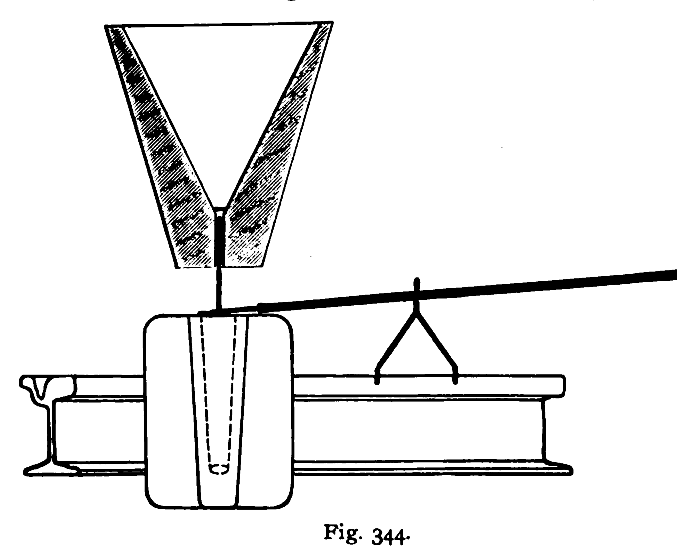


Fig. 344.
Hebelvorrichtung zum Abstechen des Tiegels.

dass das Eisenplättchen mit Hilfe eines passenden Eisenstiftes von unten hochgestossen wird. Beistehende Abbildung (Fig. 344) veranschaulicht die hierzu verwendete Vorrichtung. Das kleine, 5 mm dicke Eisenstäbchen muss etwa 1 cm von dem Verschlussplättchen abstehen, so dass es also einige Centimeter in das Ausflussloch des Tiegels hineinragt. Vor dem Einsetzen des Stäbchens und Einlegen der Plättchen in den Tiegel wird derselbe genau ausgerichtet, d. h. das Ausflussloch des Tiegels muss genau über dem Einflusskanal der Form stehen. Das Plättchen wird dann in den Tiegel eingedrückt, und — um ein vorzeitiges Durchbrennen desselben zu vermeiden — mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von trockenem feinen Sand bedeckt. Das Hochstossen des Stifts wird mit Hilfe eines Hebels bewirkt. An ein $^3/_4$zölliges Gasrohr von etwa $1^1/_2$ m Länge ist eine 10 mm dicke Platte von etwa 20 mm Breite und 60 mm Länge angenietet. Diese Platte wird auf das Einflussloch der Form aufgelegt und verhindert so den kleinen Bolzen, der in das Abflussloch des Tiegels von oben eingesetzt wird, in die Form zu fallen. Nach dieser Aufstellung ergiebt sich die nötige Länge des Stiftes von selbst. In dem Augenblicke nun, wo die Reaktion im Tiegel beendet ist, wenn also der Feuerfluss ruhig geworden ist, was bereis, selbst bei Anwendung grösserer Mengen, einige Sekunden nach erfolgter Entzündung eintritt, wird der Hebelarm nach unten gestossen, um das Verschlussplättchen im Tiegel zu heben und so den Abstich zu bewirken. Unmittelbar darauf wird der Hebel beiseite gedreht, wodurch leicht vermieden werden kann, dass die am Hebel befestigte Platte von dem den Tiegel verlassenden Feuerfluss durchgeschmolzen wird.

Bei dem völlig selbstthätigen Ausfliessen des Tiegelinhaltes kann es leicht vorkommen, dass die Plättchen, wenn sie nicht richtig eingesetzt worden sind, zu früh durchschmelzen und der Rest des Thermits erst in der Form zur Reaktion kommt, wobei dann vielfach ein nicht so gleichmässig dichtes Eisen ausgeschieden wird, als wenn der ganze Tiegelinhalt nach eben vollendeter Reaktion zum Abfluss gelangt. Durch das bereits angedeutete Ueberdecken des Verschlussplättchens mit einer kleinen Sandschicht im Zusammenwirken mit der beschriebenen Hebelvorrichtung wird dem vorzeitigen Ausfliessen des Tiegelinhaltes vorgebeugt und ein ganz ruhiger, gleichmässiger Ausfluss erzielt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es viel leichter ist, den Abfluss auf die beschriebene Weise zu bewirken, als die Uebung zu erlangen, die Verschlussplättchen gerade so einzupassen, dass auf alle Fälle ein rechtzeitiges Durchschmelzen ganz von selbst erfolgt.

Nachdem einige Abstiche (fünf bis zehn) aus dem Tiegel erfolgt sind, hat sich der Ausflusskanal derartig erweitert, dass es unbedingt nötig ist, denselben wieder mit Hilfe der feuerfesten Spezialauskleidungsmasse auf das vorschriftsmässige Maass zu bringen. Zu dem Zwecke

wird zuerst etwa anhaftender Corund, aus den früheren Schmelzungen herstammend, herausgenommen; derselbe löst sich sehr leicht von der Tiegelauskleidung ab. Da die Tiegelwandung infolge des schnellen Ausfliessens des Tiegelinhaltes nach dem Entzünden des Thermits im oberen Teile sehr wenig angegriffen wird, so ist zumeist nur der unterste Teil der Auskleidung zu erneuern, wozu ganz wenig Material (einige 100 g) gebraucht werden. Die mit einem theerartigen Bindemittel versehene basische Masse wird fest in den Boden des Tiegels eingehämmert.

Man trocknet darauf die eingestampfte Auskleidung im Tiegel, zuerst bei niedriger Temperatur und sodann bei etwas höherer, entweder durch Einstellen in einen Ofen oder auf einem kleinen offenen Rost, der mit Holzkohlen oder Koks beschickt wird. Nachdem so die Auskleidung völlig erhärtet ist, wird mit Hilfe eines Bohrers von entsprechender Dicke das Loch durch den Boden des Tiegels gebohrt; der obere Rand des Loches wird etwas erweitert, um die Eisenscheiben besser eindrücken zu können.

Hat sich nach dem Austrocknen etwa die erneute Auskleidung nicht genügend mit der alten verbunden, und sind Risse entstanden, so ist es nötig, dass diese noch mit der Spezialauskleidungsmasse ausgeschmiert werden. Darauf hat ein erneutes gelindes Erhitzen auf dem Kohlenbecken oder dem Ofen zu erfolgen.

Ist die gesamte Auskleidung zu erneuern, so muss zunächst die alte völlig entfernt werden. Es ist dann ein den Abmessungen des Tiegelinnern entsprechender Konus, der am besten aus Holz gedreht und mit Blech beschlagen wird, herzustellen. Dieser wird so in die Blechhülle eingehängt und befestigt, dass in dem Raume zwischen Konus und Tiegelmantel die Masse fest eingestampft werden kann.

Neuerdings wird in den Boden der Tiegel ein passend durchbohrter harter Magnesiastein eingesetzt, der besonders widerstandsfähig ist und zumeist mehr als zwölf Abstiche aushält, so dass die Haltbarkeit dieser Tiegel dadurch weiter erhöht ist.

Nach dem vorbeschriebenen Verfahren mit automatisch wirkendem Abstich kann selbst der Ungeübte in schneller und einfachster Weise kleine sowohl wie grosse Mengen aluminothermischen Eisens zur mannigfachsten Verwendung herstellen. Will man diesem Eisen einen Zusatz von Mangan oder auch Titan geben, so geschieht dies in Form von metallischem Mangan oder besser Manganthermit (oder auch Mangantitanthermit) auf den Boden des Tiegels, nur mit wenigem Thermit untermischt. (Vergl. „Stahl und Eisen" 1901, Nr. 11, Seite 558). Auch kann zerkleinertes Mangan in die Form gegeben werden, in welche das Eisen ausfliesst.

Sehr bemerkenswert ist der höhere thermische Effekt des automatisch ausfliessenden Metalls im Gegensatz zu dem durch Abgiessen des Corunds aus dem Tiegel gewonnenen. Es erklärt sich dies leicht dadurch, dass besonders während des Abgiessens des Corunds (vergl. „Stahl und Eisen" Jahrgang 1901, Nr. 11, Verfahren zum Ausbessern von Schmiede- und Stahlfaçongussstücken) eine gewisse Wärmemenge durch Ausstrahlung verloren geht.

Bei Benutzung der automatisch wirkenden Spitztiegel wird nicht nur diese grosse Ausstrahlung vermieden, sondern es wird sogar ein weiterer Teil Wärme nutzbar gemacht dadurch, dass die ganze Thermitmenge innerhalb weniger Sekunden niederbrennt und die Tiegelwandungen somit noch weniger erwärmt werden, als bei der früheren Methode des Ausgiessens, bei welcher bekanntlich das Thermit nicht mit einem Mal, sondern nach und nach zur Reaktion gebracht wird.

Um sich von der Wirkung des automatisch abfliessenden Eisens ein Bild zu machen, ist folgendes Experiment leicht anzustellen: Ueber eine hohlliegende oder schrägstehende 20 bis 25 mm starke schmiedeeiserne Platte wird ein kleiner Spitztiegel aufgestellt und die Reaktion in demselben, wie vorstehend beschrieben, eingeleitet. Es genügen schon $2^1/_2$ kg Thermit, um sofort durch die Platte ein scharfkantiges, fingerdickes Loch durchzuschmelzen. (Die Entfernung des Ausflussloches von der Platte ist hierbei etwa 10 bis 20 cm zu wählen.) Selbst wenn zu diesem Quantum Thermit noch 200 g kleine Stückchen Schmiedeeisen (siehe weiter unten) zugemischt werden, tritt gleichfalls ein Durchschmelzen der Platte ein.

Die Wirkung des automatisch abfliessenden Eisens, dicke Eisenplatten sofort durchzuschmelzen, ist bei An- und Aufgüssen, die auf diese



Art hergestellt werden, wohl zu beachten. Die betreffenden Stücke müssen sorgfältig unterbaut werden, und zwar nicht etwa mit feuchtem Sand, sondern mit einer trockenen, dicht schliessenden Form, die bei einem Durchschmelzen des Stückes das Fortfliessen des Eisens verhindert.

Da der nachfliessende Corund das Eisen unmittelbar bedeckt, so bleibt dasselbe unter dieser heissen Hülle noch längere Zeit flüssig; es wird somit auch die im Corund aufgespeicherte Wärmemenge mit benutzt.

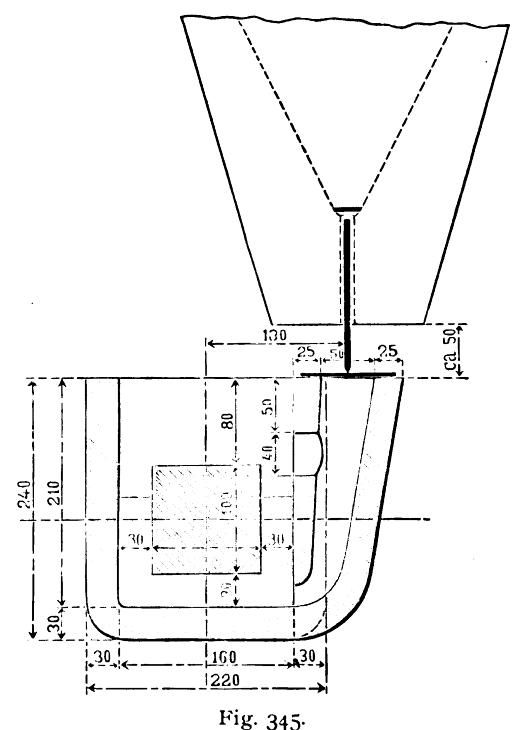


Fig. 345.
Anschweissung einer Lasche aus Thermiteisen um zwei Vierkantstäbe.

Infolge der hohen Temperatur des ausfliessenden Eisens können auf 1 kg Thermit noch etwa 100 g Eisen zugesetzt werden; es tritt auch dann noch ein sicheres Anschmelzen selbst auf vorher kalten Eisenflächen ein, vorausgesetzt, dass wenigstens einige Kilogramm Thermit auf einmal entzündet werden. Durch diesen Zusatz von Eisen wird, um bei Aufschweissungen das erforderliche Quantum flüssigen Eisens zu erzielen, also eine Ersparnis an Thermit erreicht.

Das einzuschmelzende Eisen muss eine grosse Oberfläche darbieten und wird dem Thermit untermischt. Am besten haben sich kleine eiserne Siebausstanzungen bewährt, die leicht erhältlich sind, die aber natürlich nicht durch fremde Metalle verunreinigt sein dürfen; etwa diesen Plättchen anhaftendes Oel muss durch Ausglühen entfernt werden. Nägel eignen sich nicht gut, auch sind kleine Schrauben und dergl. nicht gut verwendbar. Dagegen kann dünnes, 0,2 bis 0,3 mm dickes Eisen- oder Stahlblech, welches zusammengestampft wird, so dass es völlig von dem Thermit umgeben ist, auch wohl verwendet werden.

Die gut gebrannte, am besten aus hochfeuerfestem Material bestehende Form ist, wo dies angängig, mit einem seitlich angebrachten, senkrecht verlaufenden Einlaufkanal zu versehen, damit das Thermiteisen in der Form von unten aufsteigen kann. Dieser Einlauf kann nach oben sich etwas erweitern und im untersten engsten Teil etwa 20 mm lichte Weite haben. In dem oberen Teile des Einlaufkanals bringt man eine horizontale Verbindung von etwa 40 mm Weite mit dem Forminnern an, durch welche die Schlacke abfliessen kann. Auf beistehender Skizze (Fig. 345) ist eine solche Form im Schnitt gezeichnet.

Es sollen beispielsweise die Enden zweier Vierkantstäbe von 100 × 100 mm aneinandergeschweisst und gleichzeitig eine Lasche aus Thermiteisen angegossen, resp. angeschweisst werden. Der Corund dient dazu, den oberen Teil der Stäbe auf Schweisshitze zu bringen, während dies bei dem unteren Teil das Thermiteisen bewirkt, welches dabei gleichzeitig die Lasche herstellt. Nötig ist es noch, dass die beiden Enden der Stäbe mit Hilfe eines passenden Klemmapparates einige Minuten nach erfolgtem Umguss um wenige Millimeter zusammengepresst werden, um Stumpfschweissung zu erzielen.

Genau zu berechnen ist die Grösse der Form und der anzuwendenden Thermitmenge. In einem derartigen, wie in beigefügter Abbildung veranschaulichten Falle ist zuerst die Stärke und Länge der anzugiessenden Laschen zu bestimmen und daraus das Gewicht zu berechnen. Als Richtschnur dient, dass aus 1 kg Thermit etwa 450 g Eisen abgeschieden werden; für die gleichzeitig entstehende Schlacke, den flüssigen Corund, ist ein reichlich dreimal so grosser Raum als für das Eisen nötig ist, vor-

zusehen; danach sind also die Abmessungen der Form leicht anzugeben. Man kann in den Fällen, in denen der Corund nicht oder nur teilweise benutzt wird, denselben in ein neben der Form befindliches Sandbett übertreten lassen, um die Form nicht unnütz hoch herstellen zu müssen.

In vorliegendem Falle sind, wenn die Lasche rings um die Stäbe 30 mm stark sein und eine Länge von 120 mm haben soll, 9 kg Eisen nötig, sofern man etwa $^1/_2$ kg als Verlust im Eingusstrichter rechnet. Man braucht demnach 16,5 kg Thermit, die 7,5 kg Eisen ergeben und überzog. Das aus dem Thermit ausgeschmolzene Eisen sammelte sich am Boden der Form an und umgab fusslaschenartig die Schweissstelle. Allein diese Fusslasche war nicht direkt mit der Schiene verbunden, vielmehr durch eine Corundschicht von dieser getrennt und konnte deshalb leicht abgeschlagen werden.

Nach dem automatischen Verfahren fällt die dünne Corundschicht fort, und ein festverschweisster Schienenfuss, aus Schmiedeeisen bestehend, umgiebt die Schweissstelle, diese sehr wesentlich verstärkend!

Die zur Verschweissung verwendete zwei-

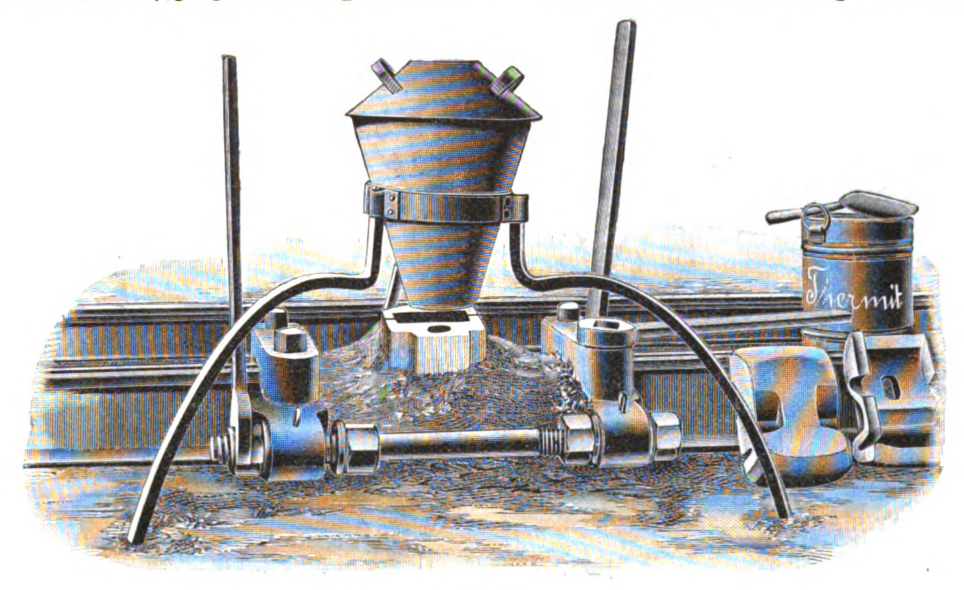


Fig. 346.
Schienenschweissung auf der Strecke. (Die Abbildung zeigt sämtliche zur Ausführung erforderlichen Materialien und Werkzeuge.)

1,5 kg, rund 10 %, kleine Ausstanzungen. Will man im vorliegenden Falle von einer Stumpfschweissung absehen, so braucht man keinen Klemmapparat; für viele Fälle werden die angeschweissten Laschen allein eine völlig genügende Verbindung herstellen und es tritt dann keine Verkürzung der Stäbe durch die Stauchung ein.

Besonders vorteilhaft gestaltet sich das beschriebene Verfahren für das Zusammenschweissen von Eisenbahnschienen.

Die aluminothermischen Schweissungen wurden bisher bekanntlich derartig ausgeführt, dass der Tiegelinhalt über den Rand gegossen wurde, wodurch sowohl das Schienenprofil, als auch die den Stoss umgebende dünne Blechform sich innen rings mit einer dünnen Corundschicht

teilige Form besteht nicht mehr aus Blech, sondern aus feuerfestem Material; sie hat an der Seite einen kleinen Einlaufkanal und wird mit einer Schraubzwinge festgeklemmt, mit Lehm sorgfältig abgedichtet und noch mit Sand unterstopft. Die zur Verschweissung gelangenden Schienen-Enden müssen natürlich genau ausgerichtet werden, wozu ein besonders konstruierter Klemmapparat dient, der sich in der Praxis gut bewährt hat. Auch hat ein Blankfeilen der Profile stattzufinden, eine Arbeit, die nur einige Minuten Zeit in Anspruch nimmt; dagegen erübrigt ein Blankmachen der Schienenenden selbst völlig, da die Temperatur des Thermiteisens so hoch ist, dass sie den ansitzenden Rost zum Schmelzen bringt, der sich mit der

Schlacke aus dem Thermit verbindet. Man hat natürlich dafür zu sorgen, dass die zu verschweissenden Schienen-Enden innerhalb der Form, wie diese selbst, trocken sind.

Der etwa 37 cm hohe und oben 33 cm weite Tiegel wird mit Hilfe eines Gestelles direkt über die Form gesetzt, mit Thermit angefüllt und letzteres dann entzündet. Durch die nun eintretende Reaktion und den nach unten erfolgenden Ausfluss des feuerflüssigen Eisens und Corunds entsteht von selbst gleichzeitig erstens eine Profilschweissung und zweitens eine mit der Schiene fest verschweisste Fusslasche. Man braucht nur noch die Schrauben des Schienenklemmapparates um wenige Millimeter anzuziehen, und die Schweissung ist vollendet (siehe Fig. 346 und 347).

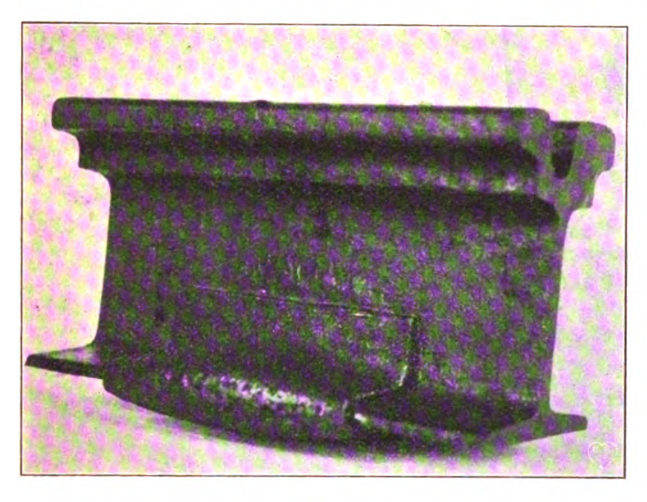


Fig. 347.
Zwei Schienenstücke mit 10 kg Thermit unter Zusatz von 1 kg Eisenteilen stumpf geschweisst und gleichzeitig mit angeschweisster schmiedeeiserner Fusslasche versehen.

Nach dem Abschlagen der Form und der Schlacke ist eine entsprechende Nacharbeit der Schweissstelle auf der Lauffläche nötig, um die Stossstelle ganz eben zu machen. Nachdem dieselbe befahren, ist sie kaum oder gar nicht zu erkennen.

Man erkennt leicht die ausserordentliche Einfachheit des Verfahrens. Ein ganz besonderer Vorteil desselben liegt darin, dass die Schienenschweissung auch von Arbeitern ausgeübt werden kann, welche keine besondere Uebung in dem aluminothermischen Schweissverfahren haben!

Die Haltbarkeit und die Vorzüge der aluminothermischen Schweissungen sind bereits an mehreren Strecken durch Verschweissung einiger Kilometer hinlänglich bewiesen (Berlin, Dresden, Braunschweig, Plauen u. s. w., vergl. „Stahl und Eisen", Jahrgang 1901, Nr. 11, Seite 553 und „Mitteilungen des Vereins für das Lokal- und Strassenbahnwesen, Wien, Jahrgang 8, Seite 229), so dass das neue automatische Verfahren, das, wie gesagt, gleichzeitig einen festverschweissten Fuss mit liefert, noch eine grössere Gewähr bietet. Bei diesen Strecken, bei denen neue Schienen verwendet worden sind, haben sich trotz des besonders kalten Winters von 1900 bis 1901, der Temperaturen unter 20°R. brachte, nur 1 bis 2 % Brüche gezeigt, und es ist ferner erwiesen, dass bei den über Jahresfrist in Betrieb befindlichen Strecken die Schweissstelle selbst oder die daneben liegenden Teile durch die Schweissung nicht gelitten haben; die Schiene ist an keiner Stelle weicher geworden. Zum Teil konnte ein geringes, praktisch aber belangloses Härterwerden beobachtet werden. Es erklärt sich dieses Verhalten wohl daraus, dass die Erhitzung unter Luftabschluss stattgefunden hat.

Die Dresdener Strassenbahn schreibt dem Verfasser unter dem 17. August 1901:

„Wir bestätigen Ihnen gern, dass auf der Hechtstrasse hierselbst etwa 1 km Gleis nach dem Goldschmidtschen Verfahren geschweisst worden ist. Die Schweissung erfolgte im August 1900. Bei den aussergewöhnlich niedrigen Temperaturen des vergangenen Winters wurden vier Stösse gefunden, welche angebrochen, bezw. gerissen waren. Drei derselben wurden unentgeltlich wieder zusammengeschweisst und haben seither gehalten. Der erste Stoss wurde freigelassen, um als Temperaturdifferenz zu dienen. Geschweisst wurde Profil Phönix 14 c, und zwar neue Schienen, welche jedoch bereits einige Jahre in unbefahrenem Zustande im Strassenpflaster gelegen hatten. Der Bruch betrug somit im Verhältnis zu der Gesamtzahl der geschweissten Stösse etwa 1 %. Wir können auch bestätigen, dass das Schienenmaterial an den Schweissstellen nicht weicher, sondern eher härter geworden ist. Der Oberbau befährt sich gut, und sind Schläge an den Schweissstellen nicht zu beobachten.

Die Schienenschweissung hält bei ordnungsmässiger Baudisposition nicht länger auf, als eine entsprechende Verlaschung des Oberbaues."

Um die Eigenschaften der mit Thermit in Berührung gekommenen Stelle zu prüfen, sind Schienenstücke mit so viel Thermit umgossen worden, als zu einer Schweissung nötig ist. Aus diesen Stücken sind dann Zerreissstäbe angefertigt und in gleicher Weise aus dem gesunden (nicht erwärmten) Material. Die Zerreissproben ergaben, dass das erhitzte Material weder an Festigkeit, noch an Dehnung einbüsst.

Hier die Resultate: Die Festigkeit an sechs Rillenschienen schwankte zwischen 68,9 und 84,7 kg auf den Quadratmillimeter, während die Dehnung sich zwischen 8 und 16,5 % hielt; bei den sechs mit Thermit umgossenen Stücken wurden Festigkeiten zwischen 66,2 und 80,8 kg festgestellt, während die Dehnung zwischen 9,5 und 12,5 % blieb. Der Durchschnitt der je sechs Proben stellte sich fast gleich. Eine grössere Anzahl Zerreissproben sind aus Kopf, Fuss und Hals profilgeschweisster Schienen entnommen. (Vergl. „Stahl und Eisen", Jahrgang 1901, Nr. 11, Seite 553.) Die Festigkeiten schwankten hier zwischen 55,6 und 67,8 kg, der Durchschnitt beträgt über 62 kg. Daraus ergiebt sich, dass nur die ganz kurze Schweissstelle selbst — ein Stück von etwa 1 bis 2 mm Länge — eine geringe Einbusse an Festigkeit durch die Schweissung erfahren hat. Das Schienenmaterial erleidet also neben der Schweissstelle keine Veränderung. Durch den gleichzeitig erfolgten angeschweissten Umguss wird aber schliesslich die Schweissstelle stärker als die Schiene selbst.





Fig. 348. Fig. 349.

Durchschnitte durch die Schweissstellen von Rillenschienen, welche mit 10 kg Thermit unter Zusatz von 1 kg Eisenteilen verschweisst und mit einer Fusslasche von Thermit umgossen sind. Nach erfolgter Anätzung des Schnittes sind nur noch kleine Teile links, resp. rechts von dem Schienenprofil sichtbar.

Die Menge des erforderlichen Thermits richtet sich nach Höhe, Stärke und Gewicht des zur Verwendung kommenden Profils. Bei den Strassenbahnschienen (Rillenschienen) schwankt diese Menge zwischen 8 und 10 kg Thermit (Marke schwarz). Letzteres Quantum wird für ein Profil von etwa 50 kg Gewicht auf den laufenden Meter benötigt. Wie oben bereits erörtert, werden zu diesen 10 kg Thermit 1 kg kleine Eisenteile zugefügt.

Von der innigen Vereinigung, die das Thermiteisen mit dem Fuss der Schiene eingegangen ist, kann man sich leicht durch angeätzte Schnitte überzeugen (siehe Fig. 348 und 349). Selbstredend ist es nicht möglich, diesen fest mit der Schiene zusammengeschmolzenen Fuss ab-



zuschlagen, ohne Stücke aus dem Profil der Schiene auszubrechen.

Nach diesem automatischen Verfahren kann auch ein Zusammenschweissen der Schienen erfolgen, ohne dass eine Profilschweissung gleichzeitig einzutreten braucht. Das Verfahren ist in der Ausführung genau dem oben geschilderten gleich, auch in Bezug auf die anzuwendende Thermitmenge, nur werden die Schienen nicht nach erfolgtem Umguss zusammengepresst. Eventuell kann sogar eine kleine Lücke am Stoss verbleiben, wenn man nicht vorzieht, dieselbe mit Blechen auszukeilen. Die gute Verbindung der Schienen ist durch einen derartigen Umguss durchaus gewährleistet, da, wie bereits hervorgehoben, eine völlige Verschmelzung des Schienenfusses mit dem aus dem Tiegel ausfliessenden Schmiedeeisen eintritt.

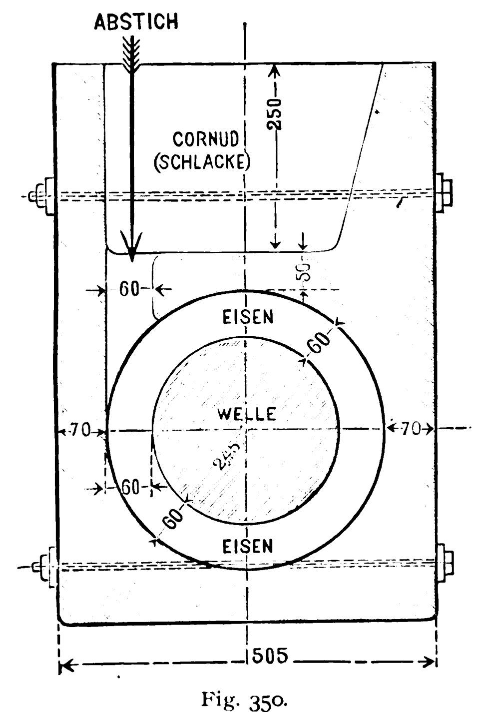


Fig. 350.
Anschweissung eines Ringes um eine gebrochene zehnzöllige Welle.

Eine derartige Schienenverbindung wird man vor allem dort vornehmen, wo es sich um Verschweissung bereits verlegten und eingebetteten Gleises handelt. Sind die Schienen aber schon am Stoss stärker abgefahren, so ist eine Verschweissung kaum anzuraten, da naturgemäss eine derartige nachträgliche Verschweissung den Schlag aus den Verbindungen unmöglich beseitigen kann.

Wesentlich ist, dass bei Verschweissungen, bei denen auf eine Profilschweissung nicht gerechnet wird, der Corund mit über den Kopf der Schiene fliesst und diesen somit anwärmt. Auf diese Weise wird das sonst unvermeidliche Hochgehen der Schienen-Enden verhindert.

Bei der aluminothermischen Schienenschweissung fällt selbstredend der sogen. Kupferverbinder für die Rückleitung des Stromes fort.

Die vielseitigen Vorteile, die eine gute, zuverlässige Verschweissung einer Laschenverbindung gegenüber darbietet, mögen hier nur kurz angedeutet werden (vergl. „Stahl und Eisen“ 1901, Nr. 11, und „Mitteilungen des Vereins für die Förderung des Lokal- und Strassenbahnwesens“, Wien 1901, Jahrgang 9):

1. Infolge der Herstellung einer stosslosen Verbindung glattes Befahren der Strecke;
2. gleichmässige Abnutzung der Schienen und dadurch bedingte längere Nutzungsdauer der Gleisanlage;
3. Schonung des rollenden Materials;
4. leicht herzustellender Pflasteranschluss an den Schienenverbindungen;
5. beste Rückleitung des elektrischen Stromes, infolgedessen Vermeidung der schädlichen Wirkungen der vagabondierenden Ströme auf die Gas- und Wasserleitungen.

Besonders hervorzuheben ist noch, dass sich der Preis für die Schweissung selbst bei den stärksten zur Verwendung kommenden Profilen (die etwa 50 kg für den laufenden Meter wiegen) billiger als eine gute Laschenverbindung stellt.

Zum Schluss sei noch eine weiter sehr wichtige Anwendungsweise des automatischen Verfahrens erwähnt. **Dasselbe ermöglicht die schnelle und sichere Zusammenschweissung gebrochener Transmissions- und Schiffswellen jedweden Umfanges.** Auch Schiffswellen, die vom Seewasser koridiert sind, können durch Aufschweissen eines Ringes auf billige und schnelle Weise wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Die Handhabung erhellt aus dem bereits Gesagten von selbst. Um die gebrochene Welle wird eine sorgfältig gebrannte, gut abgedichtete Form gelegt. Für die überfliessende Schlacke ist Platz in oder neben der Form zu schaffen.

Die beistehende Fig. 350 zeigt den Schnitt einer Form, die um eine zehnzöllige Welle gelegt ist. Die Breite des Ringes beträgt 80 mm, die Dicke 60 mm. Zu dem Umguss sind über 100 kg Thermit nötig. Die Höhe des Tiegels beträgt etwa 800 mm und die obere lichte Weite desselben etwa 560 mm.

Eine Anschweissung von diesem Umfang ist kürzlich auf dem Royal Albert Dock in London ausgeführt worden und nach dem Zeugnisse der Inhaber, der Herren Lester und Perkins, glänzend gelungen.

Derartig grosse Güsse fliessen ebenso gleichmässig aus dem Tiegel wie kleine.

Der seitliche Einlaufkanal ist auf beistehender Zeichnung (Fig. 350) nicht bis unten durchgeführt infolge der Grösse des Umgusses. — Trotzdem ist es anzuraten, den Einlaufkanal wie in Fig. 345 gezeichnet auszubilden, wenn auch etwas mehr Thermit verwendet wird, da so ein sicheres Gelingen und ein dichterer Guss eher gewährleistet wird.

Schnitte, die durch solche mit einem Ring versehene Wellen geführt worden sind, haben gezeigt, dass ein vollständiges Verschweissen stattgefunden hat, und dass beim Bearbeiten, beim Abdrehen oder Schmieden das aufgeschweisste Thermiteisen von dem Material der Stelle kaum oder gar nicht zu unterscheiden war. Solche Verschweissungen lassen sich selbst an Bord eines Schiffes ausführen, weil ein Hantieren mit Tiegeln vollständig fortfällt. Sobald die Form fertiggestellt, der gefüllte Tiegel über derselben hängt, ist alle nötige Arbeit gethan. Es ist wohl nicht zu viel behauptet, dass die Art der schnellen Ausbesserung einer gebrochenen Welle gerade von allerhöchster Wichtigkeit für die gesamte Marine ist.

(Eingegangen: 26. September.)

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Der Präsident der Society of Chemical Industrie, Joseph Wilson Swan, hielt bei dem General-Meeting in dem Chemical Lecture Theatre der Universität Glasgow am 24. Juli 1901 einen Vortrag über die **Elektrochemische Industrie.** Dem uns schon vor dem Vortrag zugeschickten Sonderabdruck (veröffentlicht Journ. of the Society of Chemical Industry **20**, 663—676, 1901) entnehmen wir folgendes. Verf. giebt zunächst eine allgemeine Einleitung, in der er kurz die Geschichte der Elektrochemie streift und einen Ueberblick über die elektrochemisch dargestellten Stoffe giebt, um dann auf die einzelnen Produkte näher einzugehen. Wir geben seine Darstellung mit Auslassung des weniger Wichtigen in Uebersetzung wieder, weil es interessant ist, einen englischen Industriellen über den heutigen Stand der elektrochemischen Technik zu hören.

„Kupferraffination. — Als dem ältesten Glied eines neuen industriellen Zweiges, der sich zu einer grossen und herrschenden Stellung durchgerungen hat, soll die Ehre der ersten Stelle in meinem Rückblick die elektrolytische Kupferaffination einnehmen. Prof. Chandler hat in dem Meeting vorigen Jahres einen Ueberblick über die gigantische Kupferproduktion Amerikas gegeben, und es zeigt sich, dass in diesen zwölf Monaten die Produktion enorm gewachsen ist. Die Gesamtproduktion an Rohkupfer im Jahre 1900 betrug 486084 Tonnen, wozu die Vereinigten Staaten 268787 Tonnen beitrugen. Die zuletzt veröffentlichte Schätzung des elektrolytisch raffinierten Kupfers giebt rund 172000 Tonnen für die amerikanischen Raffinerieen (Titus Ulke schätzt 211000 Tonnen pro Jahr), 37000 Tonnen für die 27 Raffinerieen Englands und des europäischen Festlandes. Tabelle 1 des Anhanges (siehe w. u.) giebt die Zahlen wieder, leider aber haben einige Fabriken die an sie gesandten Fragebogen nicht ausgefüllt, so dass die Tabelle unvollständig ist. Amerika ist der grösste Produzent in Bezug auf Kupfer, und in charakteristischer Gründlichkeit erzeugt es nicht nur Rohkupfer, sondern raffiniert es auch. Die Raffinerieen liegen häufig unmittelbar neben den Minen, wenn auch der Ort nicht für eine beliebige andere chemische Industrie besonders geeignet wäre. Liegt eine Wasserkraft nur nahe genug den Minen, so ist dies Veranlassung genug, das Kupfer sofort an Ort und Stelle zu raffinieren. Die elektrolytische Kupferaffination ist eine von den Industrieen, die gewinnreich sein können, auch ohne eine hervorragend billige Kraftquelle, im Gegensatz zu anderen, wie die Calciumcarbidfabrikation. Man hat wohl ausgesprochen, dass eine unendlich kleine Kraft genügt für sehr grosse Mengen Elektrolytkupfer. Das ist natürlich nicht richtig; aber richtig ist, dass in der Kupferraffinerie die Kraftkosten nicht ausschlaggebend sind und nicht den Hauptanteil der Gesamtkosten

ausmachen, so dass diese Industrie für wasserkraftarme Gegenden, wie es England ist, besonders geeignet erscheint. Die Kupferaffinerie ist ein vorzügliches Beispiel für die Vorteile, die die Anwendung der Elektrizität den grossen metallurgischen Industriezweigen gewährt. Hier tritt die volle industrielle Stärke der Elektrizitätsanwendung klar vor Augen. Nicht nur, dass der Prozess billiger ist, weil er wenig mechanische und wenig menschliche Arbeitskraft erfordert, und weil die im Rohkupfer enthaltenen Edelmetalle bei weitem quantitativer ausgebracht werden, als bei den alten Verfahren, sondern die Elektrolyse liefert auch reineres Kupfer, als die alten Raffinationsprozesse, und wenn das Kupfer für elektrische Leitungen benutzt werden soll, steigt sein Geldwert mit der Reinheit. In einer interessanten Broschüre: ‚Ein Jahrhundert des Kupfers' haben Brown und Turnball kürzlich festgestellt, dass heute 300000 Tonnen Kupfer, d. h. 60% des gesamten erzeugten Kupfers, für elektrische Zwecke verwendet werden, und diese Zahl steigt von Jahr zu Jahr.

Bevor das elektrolytisch raffinierte Kupfer allgemein wurde, in den ersten Zeiten der grossen Kabellegungen, liess die Leitfähigkeit des Kupfers zu wünschen übrig. Jetzt hat das zu Leitern benutzte Kupfer durchweg die Normal-Leitfähigkeit des reinen Kupfers, und das bedeutet eine Kupferersparnis von 10%, die wir der Anwendung der Elektrizität zur Raffination verdanken. Zieht man noch den Gewinn aus der vollkommeneren Ausbringung der Edelmetalle in Betracht, so beträgt die Gesamtersparnis, gering gerechnet, 30 Millionen Mark pro Jahr."

Nach einem Hinweis darauf, dass das ältere elektrolytische Verfahren grobkrystallinisches Metall ergab und deshalb, wie auch wegen der Form der Niederschläge, zum Umschmelzen zu Stäben und Walzen zwang, wodurch die Leitfähigkeit abnahm, ferner darauf, dass neuerdings mehrere Verfahren ausgearbeitet sind, die das Kupfer direkt in der brauchbaren Form und fein krystallinisch liefern (Elmore-Prozess, Rotation der Kathode und Polieren mit Achat, Dumonlin-Prozess, Benutzung von Fellen zur leichten Befettung der auswachsenden Stellen der Kathode, Cowper-Coles-Prozess, der dasselbe durch ausserordentlich schnelles Rotieren der Kathode erreicht), fährt Swan fort: „In einigen Experimenten vor mehreren Jahren habe ich gefunden, dass es möglich ist, durch Variieren der Zusammensetzung des Elektrolyten die Neigung zu grobkrystallinischer Ausscheidung zu unterdrücken und ein Elektrolytkupfer zu erhalten, das an Glätte, Härte und Elasticität dem Walzkupfer nichts nachgiebt. Ein besonderer Erfolg in der Verbesserung des Niederschlages liess sich durch Hinzufügen einer winzig kleinen Menge Gelatinelösung in verdünnter Salpetersäure erreichen. Wenn so viel Gelatine zu der angesäuerten Kupfersulfatlösung hinzugethan wurde, dass 30 Millionen Teile der Lösung einen Teil Gelatine enthielten, entstand unter besonderen Bedingungen der Temperatur und Stromdichte statt des biegsamen krystallinischen Niederschlages ein glattes, hellglänzendes und elastisches Kupfer; zu viel Gelatine macht das Kupfer hart und brüchig.

Soll sehr reines Kupfer von höchster Leitfähigkeit erzeugt werden, so muss man das Metall sehr langsam niederschlagen, und dies kann für den schönsten Prozess verhängnisvoll werden. Ist jedoch Zeit ein wesentlicher Faktor, so kann der Prozess auch beschleunigt werden. Wo eine zehnfach schnellere Arbeitsweise erforderlich ist, auch da kann Rat geschafft werden, natürlich nicht umsonst; man bedarf höherer Spannung, mehr Kraft, also mehr Kostenaufwand. Doch kann dieser Verlust wiederum etwas verringert werden durch Anwendung höherer Temperatur, besser leitender Lösungen, künstlichen Ausgleich der Konzentrationsverschiedenheiten an der Elektrode, der Verarmung an der Kathode. Da man heute Maschinen für Elektrolyse in allen Grössen und zu mässigen Preisen haben kann, kleine für den Anschluss an eine Centrale, grössere für unabhängige Kraftquellen, so wird man sich nicht wundern können, wenn die Vorteile der elektrolytischen Kupferraffination immer mehr anerkannt werden, und demgemäss die Produktion von Jahr zu Jahr steigt."

Edelmetallaffination. — „Silber wird raffiniert in Frankfurt nach dem Rössler- oder Gutzkow-Prozess, in Pforzheim nach dem Dietzel-Prozess und in Hamburg nach dem Möbius-Prozess. Silbernitrat dient als Elektrolyt, und das Gold wird aus dem Schlamm auf chemischem Wege getrennt. In Hamburg wird das Gold nach dem Wohlwill-Prozess raffiniert, der auf der Elektrolyse einer sauren Lösung von Goldchlorid beruht. Das Silber und Platin geht in den Anodenschlamm und wird auf chemischem Wege gewonnen. Der Wert dieser gewonnenen ‚Verunreinigungen' hilft die Kosten des Prozesses tragen, trägt sie zuweilen sogar gänzlich.

Bedeutende Silberaffinerieen auf elektrolytischem Wege bestehen auch in Amerika; so arbeitet seit kurzem die Guggenheim-Affinerie bei Perth Amboy nach dem Möbius-Prozess mit einer Ausbeute von 100000 Unzen Silber pro Tag."

Elektroplattierung. — „Es ist interessant für die Entwicklung der Elektroplattierung mit Edelmetallen, dieser zweitältesten elektrochemischen Industrie, dass ihr Bedürfnis die erste industrielle Anwendung des mechanisch erzeugten elektrischen Stromes veranlasste. Die magnetelektrische Maschine war von Woolrich

1842 patentiert, und die erste gebaute Maschine wurde von Prime in Birmingham verwendet, eben zur Elektroplattierung. In der Ausstellung in Kelvingrove gab es zwei beachtenswerte Ausstellungen dieser Klasse, die eine, von Walker in Hall, wo oben erwähnte Maschine zu sehen war, die andere von Elkington, der vor 60 Jahren ein Patent für Elektroplattierung und Vergoldung mit gold- und silberhaltigen Kaliumcyanidlösungen erhalten hat. Seit jener Zeit ist an der Elektroplattierung bei all dem Fortschritt in den anderen elektrochemischen Industrieen wenig oder nichts geändert, die alten Lösungen von Elkington werden noch heute benutzt."

Zink- und Nickelplattierung. — Hier bespricht der Verf. die bekannten Verfahren der Vernickelung, Verstählung, Verzinkung u. s. w. und die Zwecke, für die solche mit einem zweiten Metall überzogenen Metalle verwendet werden. Er erinnert daran, dass „galvanisiertes Eisen" eine falsche Bezeichnung ist, da das meiste Eisen dadurch verzinkt wird, dass es in ein Bad von geschmolzenem Metall getaucht wird. Nur für Dampfkessel wird die wirkliche elektrolytische Verzinkung angewandt, da die physikalischen Eigenschaften des Eisens durch letztere Methode angeblich weniger leiden.

Aluminium. — „Ich komme jetzt zu einem ganz anderen und weiteren Feld, der Metallextraktion aus Erzen, ein Feld, in welchem erfolgreiche Arbeit erst durch die Entwicklung der Dynamomaschine ermöglicht wurde, da hier eine billige Kraftquelle viel wesentlicher ist als bei der Kupferraffination und den anderen Fällen, wo dasselbe Metall, an einer Elektrode aufgelöst, auf der anderen ausgefällt wird. Das Hauptinteresse nehmen heutzutage Aluminium und Natrium in Anspruch. Beide Metalle wurden vor wenigen Jahren in beträchtlichen Mengen auf rein chemischem Wege dargestellt, Aluminium nach der Methode von Deville, Natrium nach der von Castner, aber die kommerziellen Resultate waren derart, dass der Marktpreis des Aluminiums nie unter 32 Mk. pro Kilogramm herabging. Eine revolutionäre Aenderung trat ein durch die Ausarbeitung des elektrolytischen Prozesses von Hall in Amerika und Heroult in Frankreich, die beide unabhängig voneinander sehr wenig unterschiedene Methoden ersannen. Die Prozesse sind nun 11 Jahre in Anwendung, und der Erfolg ist, dass der Marktpreis des Aluminiums auf 2 bis 3 Mk. pro Kilogramm gefallen ist. Diese grosse Preisreduktion hat zu einer neuen grossen metallurgischen Industrie geführt, durch die die Schar der gewöhnlichen Metalle eine wertvolle Acquisition gemacht hat. Die Produktion des letzten Jahres wird auf 6000 Tonnen geschätzt, die sich auf Europa und Amerika im Verhältnis 2:1 verteilen. — Weitere Einzelheiten siehe Tafel III im Anhang."

In folgendem verbreitet sich Swan über die Anwendung des Aluminiums. Er erwähnt zunächst die Eisen- und Stahlindustrie. Kurz vor dem Guss wird dem Eisen Aluminium oder eine Aluminium-Eisenlegierung zugesetzt, die den letzten Rest des im geschmolzenen Metall immer vorhandenen Sauerstoffs bindet, durch die Verbrennungswärme die Temperatur erhöht und die Schmelze sowohl durch die Sauerstoffentziehung wie durch die Temperaturerhöhung dünnflüssiger gemacht. Wie viel Aluminium die Eisenindustrie verbraucht, hat Verf. nicht feststellen können, wahrscheinlich aber verbraucht sie den Löwenanteil. Die zweitwichtigste Anwendung scheint diejenige zu elektrischen Leitungen zu sein, eine Rivalität, die dem Preise des Kupfers einen heilsamen Ruck geben dürfte. Ein grosser Teil des Aluminiums wird auch in der Galanteriewaren-Industrie verwandt, sowie zu Bronzen und anderen Legierungen u. s. w. Last not least sei das Verfahren von Goldschmidt genannt, dass zur Darstellung von schwer schmelzbaren Metallen bald sehr viel Aluminium nötig haben dürfte. Schliesslich ist anzunehmen, dass sich bald weitere wichtige Verwendungsarten des Aluminiums herausstellen werden.

Natrium und Magnesium. — „Die Natriumindustrie gewährt ein zweites Beispiel der Verdrängung eines rein chemischen Prozesses durch einen elektrolytischen. Die Aenderung trat nur wegen der grösseren Billigkeit des elektrolytischen Verfahrens ein. Die Entdeckung des Natriums ruft ein bemerkenswertes Zusammentreffen in der Geschichte der Chemie in Erinnerung, das Vergangenheit und Zukunft eng verknüpft, denn die Royal Institution, wo im letzten Jahre die Versammlung stattfand, ist der Geburtsplatz des Natriums. Dort, im Untergeschoss von Albemarle Street, wo noch heute wie einst ehrgeizige Untersuchungen mit Eifer und Begeisterung durchgeführt werden, legte vor 94 Jahren das Natrium sein rostiges Gewand ab und spiegelte in seinem Silberglanz das lebhafte Antlitz Davys." (Beschreibung des Castner-Prozesses). „Nach diesem Verfahren werden heute Hunderte von Tonnen Natrium dargestellt und gehen in den Handel, teils in metallischer Form, hauptsächlich zum Zwecke der Cyanfabrikation, doch wird auch eine grosse Menge in Natriumperoxyd umgearbeitet. Die Totalproduktion betrug 1897 260 Tonnen. Der Castner-Natriumprozess wird in Rheinfelden, Weston Point und Niagara angewendet. Elektrolytische Verfahren werden ferner in Bellegard, Bitterfeld, Höchst und Neuhausen benutzt. Einzelheiten finden sich in Tabelle IV. Bemerkt sei, dass in England zu diesem elektrolytischen Verfahren nur Dampfkraft verwendet wird. Auf

besondere Reinheit des Natriums wird grosser Wert gelegt.

Auch in der Fabrikation des Magnesiums hat die Elektrolyse die chemischen Methoden verdrängt, und der Prozess ist dem der Natriumgewinnung sehr ähnlich. Der Elektrolyt ist geschmolzenes Karnallit. Die Magnesiumindustrie ist klein, man hat bisher nicht viel Verwendung für Magnesium, und das einzige mir bekannte Werk ist das in Hemelingen in Deutschland. Erst kürzlich hat eine Aluminium-Magnesiumlegierung, das Magnalium, die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da sie vorzügliche Eigenschaften haben soll." (Fortsetzung folgt.)

NEUE BÜCHER.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljährliche Berichte über die neueren Erscheinungen auf dem Gesamtgebiete der angewandten Elektrizitätslehre mit Einschluss des elektrischen Nachrichten- und Signalwesens. Im Auftrage und mit Unterstützung des Elektrotechnischen Vereins, sowie mit Unterstützung zahlreicher hervorragender elektrotechnischer Firmen herausgegeben von Dr. Karl Strecker. Vierzehnter Jahrgang. Das Jahr 1900. Heft II unter Mitwirkung von Bombe, Borns, Breisig, Dittenberger, Eales, Maser und Stade; Heft III unter Mitwirkung von Bombe, Breisig, Dittenberger, Eales, Maser, Schüler und Stade. Fünfzehnter Jahrgang. Das Jahr 1901. Heft I unter Mitwirkung von Bombe, Breisig, Eales, Kahle, Maser, Schüler, Sprenger und Stade. Verlag von J. Springer, Berlin.

Mit bekannter Promptheit sind die genannten Hefte dieses vorzüglichen und zuverlässigen Jahrbuches erschienen. Die Fortschritte sind unserem Leserkreise aus den Rezensionen in dieser Zeitschrift zu bekannt, als dass es noch eines Hinweises auf den Wert derselben bedürfte. — Man kann dem Verleger Dank wissen, dass er die Preise der älteren Jahrgänge erheblich herabgesetzt hat; er liefert die ganze Reihe 1887 bis 1899, Band I bis XIII, für 100 Mk., statt früher 345 Mk., und giebt, solange der Vorrat reicht, auch einzelne Bände oder Hefte zur Ergänzung unvollständiger Exemplare zu entsprechend ermässigten Preisen ab. H. D.

Wegweiser für Acetylentechniker und -Installateure. Herausgegeben von Ingenieur Desiderius Bernát und Dr. phil. Karl Scheel. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 1901. 231 Seiten mit 66 Figuren und vielen Tabellen. Preis 3 Mk.

Die Namen der Herausgeber dieses vorzüglich ausgestatteten Buches, Bernát, der sich im Bau von Acetylenanlagen und Centralen praktisch und theoretisch bethätigt hat, und Scheel, der Mitredakteur der Zeitschrift „Acteylen in Wissenschaft und Industrie" und Mitherausgeber des Jahrbuchs für Acetylen und Carbid ist, dürften für die Brauchbarkeit des Buches bürgen. Der Inhalt zerfällt in 17 Kapitel: Allgemeines über Acetylen, Calciumcarbid, Herstellung des Acetylens und die Konstruktion der Apparate, Reinigung des Acetylens, Fortführung des Acetylens, Mischung mit anderen Gasen, das Acetylen als Betriebskraft, spezielle Verwendungen, mathematische, physikalische, chemische und technische Tabellen und Notizen, Maasse und Gewichte, Vorschriften und die Acetylenvereine. Der physikalische und chemische Teil, sowie, soweit Ref. beurteilen kann, auch der technische Teil stehen durchaus auf der Höhe der Zeit. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestellpostanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 439. Westhausser, jetzt: Dr. phil., Tübingen, Uhlandstr. 3, II.

„ 734. Gmünder, jetzt: Berlin, Lindenstr. 116, IVb.

„ 780. Roeppen, jetzt: 133 Phil.-Ellena, St. Germantown, Philadelphia.

Berichtigung.

Heft 66, S. 922, Spalte 2, Zeile 9 v. u. lies Hirschstrasse statt Hirschgasse; ebenda Spalte 2, Zeile 15 v. u. lies Plath statt Plach.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 69. | 24. Oktober 1901. | VII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Vortrag über die **Elektrochemische Industrie** von Joseph Wilson Swan (Fortsetzung und Schluss).

Zink-, Kupfer- und Nickelextraktion. — „Bevor ich diesen Teil abschliesse, möchte ich daran erinnern, dass zahlreiche weitere Versuche gemacht sind, durch Elektrolyse Metalle direkt aus ihren Erzen zu gewinnen, besonders möchte ich das Zink erwähnen. Zinkerze sind sehr oft Gegenstand solcher Versuche gewesen, fast alle aber verliefen in kommerzieller Hinsicht resultatlos. Doch habe ich erfahren, dass ein Verfahren der elektrolytischen Zinkausbringung, in welchem sowohl Zink wie Chlor gewonnen wird, erfolgreich in Winnington benutzt wird. Dieses Verfahren ist basiert auf den Patenten von Hoepfner, und eine beträchtliche Menge reinen Zinks ist der Erfolg. Proben dieses Zinks, vielleicht das reinste Handelszink, das je dargestellt wurde, mit 99,96 % Zink sind von Brunner, Mond & Co. ausgestellt.

Das Problem der Reduktion von Metallen aus den gemischten sulfidischen Erzen des Broken Hill-Distriktes von New South Wales hat die Kunst und den Geist manches Chemikers beschäftigt, eine eingehende Beschreibung der verschiedenen Prozesse würde aber hier zu weit führen. Auf diesem Gebiete hat die Elektrizität, das lässt sich nicht leugnen, nicht die Erfolge gebracht, die man erhofft hatte.

Der Swinburne-Ashcroft-Prozess ist noch im Versuchsstadium. Manche Aenderungen hat das ursprüngliche Verfahren erleiden müssen, und die jetzigen Versuche bestehen, wie man mir mitgeteilt hat, in der Mischung pulverisierten Erzes mit geschmolzenem Zinkchlorid, Entfernung des Silbers und Bleies nach der Chloration durch chemische Ausfällung und Elektrolyse der geschmolzenen Masse, die nur noch Zinkchlorid enthält.

Die Versuche, Elektrolyse bei der Extraktion anderer Metalle direkt aus ihren Erzen anzuwenden, haben nirgends erheblichen Erfolg gehabt. Sowohl Kupfer- wie Nickelerze sind manchen Experimenten unterworfen worden, und so manches Mal sind Fabriken in Betrieb gesetzt und eingegangen. In den achtziger Jahren sind Verfahren von Siemens & Halske und von Marchese zur Behandlung von Kupfererzen industriell in Angriff genommen, ich glaube ohne dauernden Erfolg. Noch später sind Hoepfner-Prozesse ebenfalls Gegenstand grösserer Versuche in Deutschland gewesen; und in Amerika hat sich eine eifrige Thätigkeit zur Verschmelzung der Nickelfällung mit der Nickelextraktion beim Niagara und in Sault Ste. Marie entwickelt. Leider stehen mir Daten über den kommerziellen Erfolg dieser Versuche nicht zur Verfügung. Der Hoepfner-Prozess zur Behandlung von Kupfer-Nickelerzen und -Rückständen wird in Papenburg in Deutschland benutzt. Die Produktion Ende 1900 belief sich auf etwa 1 Tonne Nickel pro Tag. Ich bin nicht über das Vorhandensein anderer Nickelwerke in Europa, die nach diesem Verfahren arbeiten, unterrichtet, doch soll Elektrolytnickel von zwei Firmen nach ähnlichen Methoden wie die der Kupferraffinerie hergestellt werden, d. h. mit Rohnickelanoden. Dr. Mond schätzt, dass der jährliche Verbrauch an Nickel 9000 Tonnen beträgt, und in den neuen Clydachwerken in South Wales, wo sein schönes Nickel-Carbonyl-Extraktionsverfahren eingeführt wird, glaubt man eine jährliche Produktion von 1500 Tonnen Nickel erreichen zu können. Nickel kann also jetzt den gewöhnlichen Metallen zugezählt werden."

Goldgewinnung aus Cyanidlösungen. — „Was schliesslich die Goldgewinnung durch Elektrolyse betrifft, so finden wir ein lohnendes Verfahren von Siemens & Halske, das in der Ausbringung des Goldes aus schwachen Cyanidlösungen besteht, die durch Behandlung der Abfälle und Schlämme der Goldfelder des Rand-Distriktes erhalten sind. Sehr schwache Ströme werden benutzt, und das Gold setzt sich als braune Decke auf dünnen Bleikathoden ab. Die goldbedeckten Kathoden werden geschmolzen, und das Gold wird durch Abtreiben isoliert. Der unselige Krieg in Südafrika hat den Stillstand der Minen seit zwei Jahren veranlasst, und infolgedessen sind keine neuen Daten vorhanden. Am 1. Januar 1898 benutzten 13 Werke im Rand-Distrikt das Siemens & Halske-Verfahren, und zwölf andere waren im Begriff, es einzuführen. Pauli schätzte in demselben Jahr, dass 88000 Tonnen Abfälle und 46000 Tonnen Schlämme nach diesem Prozess monatlich verarbeitet wurden. Doch sind wieder Versuche mit dem älteren Zinkprozess, der bei verdünnten Cyanidlösungen dem elektrolytischen Prozess gleichwertig sein soll, kurz vor Ausbruch des Krieges gemacht worden. Die Anlagekosten der Fabriken für das Zinkverfahren sollen erheblich geringer sein, als für das elektrolytische, so dass letzteres vielleicht seinem Ende nahe ist. Die Betriebskosten wurden von Yates 1897 zu 3,15 Mk. für den elektrolytischen, und 2,50 Mk.

für den Zinkprozess pro Tonne Abfälle berechnet, doch kostet der modifizierte Zinkprozess eher mehr als der alte, so dass die Betriebskosten, abgesehen von den Zinsen des Anlagekapitals, nach meiner Meinung bei beiden gleich sind.

Bevor ich das Thema der Goldgewinnung verlasse, will ich noch den Riecken-Prozess berühren, der in West-Australien in grösserem Maassstabe versucht wird. Riecken behandelt das fein zerteilte Erz mit einer Lösung von Natriumchlorid, enthaltend Kaliumcyanid, und elektrolysiert die Mischung während der Behandlung mit amalgamierten Kupferplatten als Kathoden und Kohlenanoden. Die mechanischen Schwierigkeiten bei diesem Prozess sind ins Auge fallend."

Die elektrolytische Alkali- und Chlor-Industrie. — „Ich möchte jetzt bei der Chlor- und Alkali-Industrie die Gewinnung von kaustischem und kohlensaurem Alkali, von Bleichsalz, Hypochlorit und Chlorat besprechen. Für die Gewinnung von Chlor und Natrium oder Chlor und Natronlauge kann man sich vom theoretischen Standpunkte kein einfacheres und vollkommeneres Verfahren denken, als die Elektrolyse von Natriumchlorid. Doch der technischen Durchführung des Verfahrens stellen sich eine Anzahl verblüffender technischer Schwierigkeiten in den Weg. Arbeitet man, um in kleinen Anlagen grosse Ausbeuten zu erlangen, mit geschmolzenem Chlorid, so machen die Wahl eines geeigneten Materials für die elektrolytische Zelle und die Trennung der elektrolytischen Produkte ernstliche Schwierigkeiten wegen der hohen Temperatur. Nichtsdestoweniger sind zahlreiche Versuche zur Ueberwindung dieser Hindernisse gemacht worden, und namentlich sind zwei Verfahren von Hulin und von Ackers in Frankreich, resp. Amerika, Gegenstand grösserer industrieller Versuche geworden. Der Hulin-Prozess hat noch keinen industriellen Erfolg gezeitigt; mit kleinen Abänderungen wird er, so viel ich weiss, jetzt wieder versucht. Der Ackers-Prozess ist neuer, doch ist seine Brauchbarkeit ungewiss, wenn er auch am Niagara in Betrieb ist.

Grösseren Erfolg hat die Verwendung wässeriger Lösungen von Steinsalz als Elektrolyt zur Fabrikation von Alkalilaugen und Bleichlaugen aufzuweisen. Die elektrolytische Zersetzung von Natriumchlorid- oder Kaliumchloridlösungen ist eine wohlfundierte und lohnende Industrie. Die Form der verwendeten Apparate hat sich noch nicht zu einer Gleichförmigkeit im Typus durchgerungen, wie es z. B. bei den chemischen Prozessen der Fall ist, und hier wird noch viel Geheimniskrämerei von den elektrolytischen Werken des europäischen Kontinents getrieben. Man kann aber wohl zwei Typen von Zellen unterscheiden. Dem einen ist der Gebrauch von Quecksilber als Kathode und Gewinnung des Alkalis als Amalgam eigentümlich, als welches es der chemischen Einwirkung in der Primärzelle entzogen wird. Der andere Typus wird durch die Anwendung eines Diaphragmas zur Trennung des Anoden- vom Kathodenraum gekennzeichnet. Vom Quecksilbertypus sind zwei Formen im Gebrauch und arbeiten mit Nutzen, nämlich die Castner-Kellner- und die Solvay-Zelle. Die erstere arbeitet in Weston Point, Osternienberg und am Niagara, die letztere in Jemeppe in Belgien und in Donetz (Russland). Der von der Electron Co. in Frankfurt ausgearbeitete und in einer grossen Zahl elektrolytischer Alkaliwerke in Deutschland, Frankreich, Schweiz und Russland eingeführte Prozess soll ebenfalls ein Diaphragmaprozess sein, doch verweigert die genannte Firma jede Auskunft. Die Castner-Kellner- und die Solvay-Zelle sind so oft in der Litteratur besprochen worden, dass ich von einer Beschreibung absehen möchte. Dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Castner-Kellner-Compagnie danke ich eine Besichtigung ihrer Werke in Weston Point. Dort sah ich in vollem Betriebe ein chemisches Werk von 4000 Pferdekräften, welches eine grosse Ausbeute von sehr reinem Natron und sehr kräftigem Bleichpulver und ebenso in grosser Menge Natrium und seine Produkte liefert, ohne irgend welche Unzuträglichkeiten zu veranlassen. Zwar sind dort vier grosse Schornsteine, doch fast immer rauchlos. Die Asche von der Maschinenheizung und ein leichter Rauch aus den Schornsteinen war alles, was die Natur als unbrauchbar wieder erhielt. Die festen Bestandteile des Meerwassers, durch Rohrleitungen aus den benachbarten Salzbecken der Fabrik zugeführt, wurden mit Hilfe von Dampfkraft alle in brauchbare Produkte umgewandelt. Die Bleichsalz-Anlage bedeckte fast 1 Hektar; ich glaube, es ist die grösste der Welt. Die Sauberkeit und Zuverlässigkeit des elektrolytischen Alkaliverfahrens sprechen laut zu seinen Gunsten.

Was die industrielle Verwertung der Diaphragmenzellen anlangt, so sind drei Abarten in Gebrauch. Die bekannteste Zelle dieser Art ist die von Hargreaves und Bird, in ihren Einzelheiten von Hargreaves vor der Londoner Sektion der Gesellschaft im Dezember 1895 beschrieben. Die Erfolge eines Versuchslaboratoriums vor sechs Jahren in Farnworth haben zur Einrichtung einer grossen Fabrik in Middlewich in Cheshire geführt. Bei einem Besuch dieses Werkes, das noch nicht vollständig ausgebaut ist, sah ich eine doppelte Reihe von elf grossen Zellen in Betrieb, von denen jede Zelle 5 Volt und 2000 bis 2500 Amp. verzehrte. Die hohe Spannung gegenüber der von Hargreaves angegebenen wird durch dickere Diaphragmen veranlasst. Das Produkt ist hier nicht Natronlauge, sondern Soda und Bleichsalz.



Asbest und Portland-Cement, durch Zumischung verschiedener Salze und Auslaugen porös gemacht, haben sich beide als Material für die Diaphragmen gut bewährt.

Andere Diaphragmenprozesse, wirklich ausgeführt, sind der Outhenin-Chalandre- und der Le Sueur-Prozess. Nach dem ersteren wird in Chèvres bei Genf und in Montiers in Frankreich gearbeitet, nach dem zweiten in einer Papiermühle nahe den Berlin-Fällen in New York. Die Outhenin-Chalandre-Zelle besteht aus einer glockenförmigen Kammer von geeignetem Material, in deren Seiten eine Anzahl schwach geneigter, poröser Tuben eingefügt sind: Die Tuben wirken als Diaphragmen und enthalten die Eisenkathoden. Die kaustische Sodalösung, die an den Kathoden gebildet wird, fliesst in das Ende der Tuben und sammelt sich dort infolge ihres grösseren spezifischen Gewichtes. Die Le Sueur-Zelle enthält ein horizontales Diaphragma mit Anodenräumen auf der oberen Seite. Nach Weightmann bestehen die Diaphragmen aus Asbest und halten drei bis sechs Wochen. Jede Zelle arbeitet mit 800 Amp. und 6 Volt und liefert eine Stromausbeute von 70 bis 80 %. Obgleich diejenige Zellenkonstruktion, in der die Entfernung der Lauge aus dem Kathodenraum durch ihr grösseres spezifisches Gewicht ermöglicht wird und in der also Quecksilber und Diaphragma vermieden wird, durch das Fehlschlagen des Richardson- und Holland-Verfahren in St. Helens in Misskredit gekommen ist, soll sie mit befriedigenden Resultaten in Aussig im Betrieb sein, und nach Häussermann soll dies Werk jährlich 2640 Tonnen Alkali und Bleichpulver liefern. Eine neue Experimentaluntersuchung von Adolf hat gezeigt, dass bei sorgfältig beobachteten Bedingungen eine Stromausbeute von 80 % in kontinuierlichem Betrieb mit dem Glockenverfahren zu erreichen ist, und so ist es möglich, dass es wieder mehr in Gebrauch kommt. — Es giebt heutzutage etwa 23 elektrolytische Alkaliwerke in Europa mit 50000 Pferdekräften. Leider darf ich von den Daten über die Produktion, die ich erhalten habe, nur einen Teil veröffentlichen. Derselbe findet sich in Tabelle V."

Hypochlorite. — „Die Zeit gestattet mir nur mitzuteilen, dass in Europa eine grosse Anzahl von Firmen die Elektrizität zur Darstellung von Bleichlösungen benutzt, die Natriumhypochlorit enthalten. Die Zellen sind unter verschiedenen Namen patentiert und unterscheiden sich in Konstruktionseinzelheiten, doch ist allen Verfahren die Entstehung des Hypochlorits durch die Einwirkung des Chlors auf Natronlauge gemeinsam. Die erhaltenen Lösungen dürften 10 g wirksamen Chlors pro Liter enthalten. So gewonnene Bleichlaugen kommen in der Textil- und Holzpapier-Industrie des Kontinents immer mehr in Anwendung. Die Fabriken sind oft sehr klein, so dass Einzelheiten von allen nicht zu erlangen sind, aber ich habe erfahren, dass 1600 Pferdekräfte in Süddeutschland allein mit einer einzigen Apparateform beschäftigt werden, so dass die Gesamtkraft, die in den sechs wesentlichsten Apparatformen beschäftigt wird, gross sein muss. Eins der bemerkenswertesten Werke dieser Art befindet sich in Lancey, wo Corbin & Co. 700 Pferde zum Bleichen von Cellulose verwenden, mit einer eignen Apparatform. Die Kellner-Partington-Paper Pulp Co. besitzt ein grosses Werk in Sarpsfos, Norwegen."

Chlorate. — „Die Darstellung von Chlorat durch Elektrolyse von Kalium- oder Natriumchloridlösungen gehört zu den älteren chemischen Industrieen, insofern Gall und Montlaur die Chloratgewinnung auf diesem Wege in kleinem Maassstabe 1889 in Villers-sur-Hermes (Frankreich), in grösserem Maassstabe in Wallorbe (Schweiz) begonnen haben. Fünf verschiedene Zellentypen sind zur Zeit im Gebrauch, unterscheiden sich aber auch nur in Einzelheiten und sind alle auf demselben Prinzip begründet. Diaphragma wird nach dem Originalverfahren von Gall und Montlaur benutzt, ist aber unnötig und verschwindet daher. Die Zahl der Chlorat produzierenden Werke ist zur Zeit zehn, sieben davon in Europa, und 28000 Pferdekräfte sind für diese Industrie verfügbar. Der Preis des Chlorats ist seit Einführung des elektrolytischen Prozesses sehr, von 1,10 Mk. auf 0,65 Mk. pro Kilogramm gefallen. Dadurch ist diese Industrie weniger lohnend geworden, so dass manche Chloratfabriken zu anderen Fabrikationszweigen übergegangen sind. Tabelle VI im Anhang giebt alles wieder, was ich über Kraft und Ausbeute erfahren konnte.

Hier möchte ich noch die Fabrikation von Ammoniumpersulfat und -perchlorat erwähnen, die jetzt ein Nebenzweig der Chloratindustrie geworden ist. Dieser Stoff wurde von Corbin & Co. in Chedde und von der Schwedischen Co. in Mansboe dargestellt. Hier ermöglicht die Elektrolyse die Gewinnung von Produkten mit hohem Sauerstoffwert, die in der Photographie und für einige moderne, rasante Explosivstoffe verwendet werden."

Organische Produkte. — „Seit der erwähnten grossen Anwendung der Elektrizität für die chemische Industrie ist auch in der organischen Chemie eifrig gearbeitet worden. Man kann aber bisher noch nicht behaupten, dass irgend ein grosser oder wichtiger Teil dieses Feldes erfolgreich bearbeitet worden wäre, jedoch ist in einzelnen Fällen die Arbeit lohnend gewesen. Zum Beweis gebe ich eine Liste der organischen Verbindungen, die alle auf elektrolytischem Wege in chemischen Laboratorien hergestellt sind. Die

Darstellung der ersten vier ist, wie ich höre, auch zu einem finanziell lohnenden Grad der Vollkommenheit gelangt, aber ich weiss nicht, ob ihre elektrolytische Gewinnung noch heute technisch betrieben wird. Es sind dies: Jodoform, Vanillin, Chloral, Azo- und Hydrazoverbindungen, Oxydationsprodukte von Fuselölen, Farbstoffe vom Triphenylmethan-Typus, Anilinblau und Anilinschwarz, Hofmanns Violett, Alizarin, Congorot, Oxydationsprodukte der Alkohole, Sulfonsäuren, Piperidin, Dihydrochinolin, Benzidin, Amidophenol. Da diese Produkte alle von industrieller Bedeutung sind, ist anzunehmen, dass ihre Darstellungsmethoden nach und nach in die Industrie übergehen werden. Schering (Berlin), die Badische Anilin- und Sodafabrik, Meister Lucius & Brüning, und die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. benutzen, soviel ich weiss, elektrolytische Methoden, aber sichere Informationen fehlen mir leider. In allen Fabriken, wo organische Stoffe in grossem Maassstabe dargestellt werden, wird Chromsäure als Oxydationsmittel verwandt. Meister Lucius & Brüning haben neuerdings einen elektrolytischen Prozess zur Regenerierung von erschöpften Chromlösungen ausgearbeitet, der sehr vorteilhaft arbeiten soll.

Die elektrolytische Darstellung unorganischer Farbstoffe hat sich noch nicht zu einer anerkannten Industrie entwickelt, doch produziert eine Firma in Köln Bleiweiss und andere Chemikalien mit Hilfe der Elektrolyse. Leider konnte ich keine Einzelheiten über die Ausdehnung der Gewinnung und über die Eigenschaften dieser Produkte erfahren. In Bezug auf die elektrolytische Farbengewinnung möchte ich Ihnen die interessante Thatsache in Erinnerung rufen, dass schon 1852 ein Patent für die Gewinnung von Farbstoffen als Nebenprodukt einer neuen elektromotorisch wirksamen Zelle von Watson & Slater genommen wurde, und dass etwa 1880 Goppelsroeder zeigte, wie Indigo in einem Elemente an der Kathode reduziert, an der Anode gebildet werden kann."

Ozon. — „Der Geruch, der die Atmosphäre nach einem Gewitter durchzieht und durch Ozon hervorgerufen wird, ist eine der frühest beobachteten elektrischen Phänomene. Es ist nicht verwunderlich, dass bei den gewaltigen Mitteln, die uns heute zur Elektrizitätserzeugung und Ozongewinnung zur Verfügung stehen, bald Verwendung für dieses starke Oxydationsmittel gefunden wurde. Besonders finden wir, dass Ozon in der organisch-chemischen Industrie mit grossem Erfolg benutzt wird, besonders zur Umwandlung aromatischer Oele in Vanillin und in Heliotropin, ebenso zu Bleichzwecken neben dem Natriumhypochlorit. Vanillin wird durch Ozonisation aus Isoeugenol in essigsaurer Lösung gewonnen, und mancher der Anwesenden wird sich mit Vergnügen ihres Besuches im letzten Jahre bei den Werken erinnern, wo das Verfahren durchgeführt wird. Die jährliche Produktion dieser beiden wertvollen Stoffe betrug etwa 10000 kg, und 350 PS. dienen zu ihrer Erzeugung. Der Ozonisator, der dort benutzt wird, ist von Verley angegeben worden. Es sind sehr viele Typen von Ozonisatoren im Gebrauch, und Otto, Marmier & Abrahams, Siemens & Halske, sowie Andreoli haben Apparate patentiert erhalten, die sich in der Praxis bewährt haben.

Als weitere wichtige Verwendungsweise des Ozons muss die Sterilisation von Wasser genannt werden, die die Aufmerksamkeit der Hygieniker auf sich gezogen hat. Die Wassersterilisierung durch Ozon hat z. B. in der Wasserhaltungsanlage von Lille Aufnahme gefunden. Ferner wären hier die Entfärbung und Reinigung von Sirup in der Zuckerbranche, sowie das künstliche Altern von Alkohol zu nennen."

Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffes. — „In naher Beziehung zu der elektrischen Ozonerzeugung aus Luftsauerstoff steht die wichtige Frage nach der Darstellung der Salpetersäure aus Luftstickstoff. In einer Sitzung der Royal Society 1892 demonstrierte Sir William Crookes die Flamme des brennenden Stickstoffes; und in einem Vortrag vor der Versammlung der Brit. Assoc. in Bristol 1898 machte er auf die Möglichkeit aufmerksam, den Stickstoff der Luft zur Düngung des Bodens mit Nitraten zu verwenden. Auf Grund seiner experimentellen Versuche, die Lord Rayleigh 1897 der Chemical Society vortrug, fand Crookes, dass 14000 B. T. U.[1]) genügend seien, um Salpetersäure für eine Tonne Natriumnitrat zu bilden, und dass am Niagara diese Kraft nicht mehr als 100 Mk. koste. Seitdem haben Mac Dougal und Howles die Experimente fortgesetzt und erhielten auch bessere Resultate. Eine eingehende Beschreibung dieser Versuche findet sich in einer Mitteilung vor der Manchester Literary and Philosophical Society des letzten Jahres (Nr. 13, Vol. 44, Teil 5). Folgendes ist ein Auszug aus der Veröffentlichung, der die besten Resultate wiedergiebt: Ein Versuch wurde eingeleitet mit einer Mischung von Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis 2 : 1. Die Gasmischung strömte durch den Apparat in gewöhnlicher Weise. Es wurde doppelt soviel Säure erhalten als in den vorhergehenden Versuchen (wo nur reine atmosphärische Luft benutzt wurde), und zwar etwa 590 g. Mit derselben Kraft und Zeit, d. h. 12 Pferdekraftstunden, erhielt Lord Rayleigh nur 440 g.

Die Darstellung von Natriumnitrat auf diesem Wege ist industriell noch nicht entwickelt. Die

1) 14000 Britt. Trade Units sind etwa gleich 20000 Pferdekraftstunden.



Idee ist trotzdem verlockend, denn sicherlich findet chemisches Wissen und chemische Idustrie kaum ein wichtigeres Feld der Bethätigung, als die Fruchtbarkeit unserer Felder zu erhöhen. Jene ungeheuren Quellen mechanischer Energie, wie die Wasserfälle der ganzen Welt, die zur Zeit noch zum grossen Teil nutzlos verrinnen, fordern zur Ausnutzung für ebenso grosse Zwecke heraus, wie die Darstellung von Salpetersäure es ist. Wenn die mit der Kraftcinheit zu erzeugende Salpetersäuremenge sich noch erhöhen lässt — und dafür ist begründete Hoffnung vorhanden — so würde diese immense Anwendung der Elektrizität immensen Nutzen bringen. Der Gegenstand ist jedenfalls des Schweisses der Chemiker wert."

Der elektrische Ofen. — „Ich komme jetzt zu einem Kapitel unseres Gegenstandes, der die Methoden behandelt, die sich mit überraschender Schnelligkeit zu einer Stellung von grosser Bedeutung durchgerungen haben, in denen nicht die elektrolysierende, sondern die thermische Kraft der Elektrizität das wirkende Agens ist. Wir sind Sir William Siemens Dank schuldig, dass er die Aufmerksamkeit auf die Verwendung der Wärme durch Elektrizität gelenkt hat, durch welche chemische Reaktionen ermöglicht werden, die anderweitig nicht zu erreichen sind. Siemens führte seinen Ofen der Society of Telegraph Engineers im Juni 1880 in Thätigkeit vor, und schilderte die Vorteile desselben. Die Verwendung der Elektrizität zur Erzeugung hoher Temperaturen hat sich seitdem sehr entwickelt Man kann sicher sein, dass die Verwendung des elektrischen Ofens lange noch nicht an ihre Grenze gekommen ist, wenn auch gerade augenblicklich ein Stillstand eingetreten zu sein scheint. Doch sind in verschiedener Richtung auch in allerneuster Zeit Fortschritte zu verzeichnen.

Von einem naheliegenden Standpunkte aus scheint die Hervorrufung chemischer Reaktionen durch elektrische Erwärmung unter allen Methoden die verschwenderischste zu sein, und wir wissen auch alle, dass nur ein Teil der elektrischen Energie im Ofen zur Ausnutzung kommt. Wo die elektrisch erzeugte Wärme von Dampfkraft herrührt, da sind zunächst einmal Verluste bei der Umwandlung von Wärme in Bewegung. Diese Verluste belaufen sich bis 85 %, oft noch mehr. Bevor die verbleibenden 10 bis 15 % mit Hilfe eines Dynamo in Joulesche Wärme umgesetzt werden, treten andere Verluste, elektrische und mechanische, ein, so dass schliesslich ein noch kleinerer Teil der aufgewendeten Energie zur Ausnutzung kommt, so dass es bei oberflächlicher Betrachtung scheint, dass es überhaupt kein hoffnungsloseres und verschwenderischeres Beginnen giebt, als die Verwendung dieser Art von Energie für chemische Reaktionen. Bei genauem Zusehen findet man aber, dass diese Verluste durch andere Vorteile kompensiert und überkompensiert werden können. So kann man die Wärme in so konzentrierter Form an dem gewünschten Punkte haben, dass die sich dadurch ergebenden Vorteile schon allein die Verluste aufwiegen. Z. B. ist es nicht viel, wenn man für die Reduktion und Destillation von Zink aus Erzen nach gewöhnlichem Verfahren fünf Tonnen Brennstoff pro Tonne Metall gebraucht; sind einige in einem ausländischen Journal [1]) aufgestellten Behauptungen über die Zinkextraktion im elektrischen Ofen wahr — und es liegt kein Grund vor, daran zu zweifeln —, so genügen zwei Tonnen Brennstoff, um auf dem Umwege über die Dampfmaschinen, die Dynamomaschinen und den elektrischen Ofen ebenso viel Zink aus einer Mischung von kalziniertem Erz und Kohle zu bekommen. In dem Vortrag, den Mr. Beilby vor zwei Jahren vor unserer Gesellschaft hielt, zeigte er, wie viel Wärme in unseren Fabriken und Wohnhäusern verschwendet wird. So verschwenderisch auch die Umwandlung von Bewegungsenergie in Wärme durch Elektrizität ist, sie ist immerhin noch nicht so verschwenderisch als so manche der älteren chemischen und metallurgischen Operationen. Der elektrische Ofen hat nicht nur den Vorteil, dass er die in ihm erzeugte Wärme gut ausnutzt, sondern vor allem das Verdienst, dass mit ihm höhere Temperaturen erzeugt werden können, als durch irgend eine andere Ofenart. Infolgedessen ist eine ganz neue Reihe von Produkten hoher Temperatur in den Handel gekommen."

Produkte des elektrischen Ofens. — „Die bemerkenswertesten Beispiele dieser neuen Reihe elektrochemischer Produkte sind Calciumcarbid, Carborundum und künstlicher Graphit. Ihre Darstellung erfordert so hohe Temperaturen, dass ihre industrielle Erzeugung nur mit Hilfe des elektrischen Ofens möglich wird. Noch eine andere Klasse von an Bedeutung zunehmenden Produkten ist die derjenigen Stoffe, die zwar nicht die höchsten Temperaturen des elektrischen Ofens nötig haben, doch aber sehr hohe, und bei denen der elektrische Ofen noch andere Vorteile gewährt. Ich erwähne die Reduktion der feuerbeständigeren Metalle und ihre Legierungen. In der Hand Moissons ist der elektrische Ofen ein ausserordentlich wertvoller Apparat für chemische Untersuchungen geworden. Die Resultate seiner Versuche, die er in seinem Werk ‚der elektrische Ofen' niedergelegt hat und von denen eine grosse und glänzende Sammlung seltener Produkte in der Pariser Ausstellung Zeugnis ablegte, stehen in scharfem Gegensatz zu der Einfachheit des Apparates, den er dazu benutzt hat.

---

1) Elettricita, Mailand 22. September 1900.

Calciumcarbid, Carborundum und künstlicher Graphit sind mehr oder weniger zufällige Ergebnisse des Arbeitens mit dem elektrischen Ofen gewesen. Die Art und Weise, wie diese neuen Industrieen, die technische Darstellung von Carborundum und künstlichem Graphit in Amerika durch Acheson ausgebaut sind, verdient unsere aufrichtigste Bewunderung. Professor Chandler hat in seinem Vortrag im letzten Jahre Einzelheiten über die interessanten Industrieen gegeben.

Chrom, Wolfram, Molybdän und Titan, sowie ihre Legierungen mit Eisen, sind, dank dem elektrischen Ofen, jetzt in solchen Mengen und so billig herzustellen, dass die angewandte Mechanik in grösserem Maassstabe mit ihnen rechnen kann."

Calciumcarbid. — „Ausser der Kupferraffination giebt es keine grössere elektrochemische Industrie als die Carbidindustrie. Nach glaubhaften Mitteilungen, die ich erhalten habe, betrug die europäische Produktion 1900 etwa 60000 Tonnen, und giebt es Werke, denen noch die Kraft zu der dreifachen Produktion zur Verfügung stände, wenn Nachfrage und Preis solch eine Produktionserhöhung wünschenswert machten. Weitere Einzelheiten über die Ausdehnung dieser Industrie finden sich in Tabelle VII des Anhanges. —

In fast allen Fällen, wo elektrische Oefen Verwendung finden, rührt die Kraft von Wasserfällen her, und da England mit Wasserkräften nicht sehr gesegnet ist, ist das Interesse bei uns an dieser Industrie geringer, als bei unsern ausländischen Kollegen. Das einzige nennenswerte Calciumcarbidwerk Englands befindet sich in Foyers, wo zwischen 2000 und 3000 Tonnen pro Jahr erzeugt werden. Als geeignetes Mittel zur Erzeugung von Acetylen verdient das Calciumcarbid das Interesse aller technischen Chemiker, auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass es dereinst eine Rolle in der Metallurgie als Reduktionsmittel spielen wird."

Verfasser spricht über die augenblickliche schwierige Lage der Calciumcarbid-Industrie, die zum Teil durch die erschwerten Transportbedingungen, hauptsächlich aber durch Ueberproduktion hervorgerufen ist. Viele Fabriken lassen einen Teil ihrer Wasserkraft unbenutzt verrinnen oder brauchen sie zu Arbeiten, die geringen Nutzen abwerfen.

Chrom und seine Legierungen. — „Die Produktionen von Chrom und Chromeisen in Essen nach dem Goldschmidt-Vautin-Prozess steht ebenfalls in Beziehung zur Elektrochemie, da sie ein elektrochemisches Produkt, das Aluminium, verwendet. Die Wilson Co. in Amerika stellt Ferrochrom durch einen elektrischen Ofenprozess her und hat 1898 60 Tonnen dieser Legierung pro Monat dargestellt. Chrom wird in Bitterfeld in Deutschland hergestellt, sowie von einigen elektrometallurgischen Gesellschaften Frankreichs, aber leider habe ich keine Daten erhalten können (siehe Tabelle VIII)."

Ferrosilicium. — „Ferrosilicium ist eine von den Legierungen, die erst ganz neuerdings in grösserem Maassstabe im elektrischen Ofen dargestellt werden. Zur Zeit ist die Nachfrage gering, und Ueberproduktion vorhanden, doch ist die Hoffnung berechtigt, dass es bald in der Eisen- und Stahlindustrie mehr Verwendung findet. Man hat gefunden, dass, wenn kein Ueberschuss von Kohle vorhanden ist, das Silicium die physikalische Eigenschaft des Stahls hebt, und dass seine Verbrennungsenergie bei dem Schmelzen des Stahls von Wert ist. Ferrosilicium wird jetzt in Meran in Tirol und einigen Carbidwerken Frankreichs hergestellt. Eisenklein, Quarz und Koks werden als Rohmaterialien gebraucht. Ein Ofen liefert täglich 1200 kg. Das Produkt enthält 77,5 % Eisen und 21,5 % Silicium und kostet in Meran 160 Mk. pro Tonne. Die Ausbeute im elektrischen Ofen beträgt eine Tonne pro 5000 Kilowattstunden."

Ferrotitan. — „Ferrotitan wird am Niagara hergestellt. Eisenschrot, titanhaltiges Erz und Aluminium werden zusammen im Widerstandsofen erhitzt, die Legierung wird in der Eisen- und Stahlindustrie gebraucht. Grössere Verwendung ist noch nicht vorhanden, doch wird angenommen, dass sich eine grosse Industrie entwickeln wird."

Stahl. — „Eine der jüngsten und überraschendsten Erscheinungen im Gebiete der elektrochemischen Technik ist der Vorschlag, Elektrizität zur Darstellung von Stahl direkt aus Eisenerzen zu verwenden. Das Stassano-Verfahren, das bereits bei Rom die erste experimentelle Probe bestanden hat, wird jetzt in grossem Maassstabe in Darfo, Norditalien, versucht, wo 1500 Pferdekräfte verfügbar sind und eine Ausbeute von 4000 Tonnen Stahl pro Jahr erwartet wird. In der Schweiz und in Schweden ist ebenfalls die Anwendung des elektrischen Ofens zu gleichem Zweck in Betracht gezogen. Es sollen in einem in Betrieb befindlichem Werk 10 Tonnen pro Tag produziert werden, doch konnte ich darüber keine Bestätigung erhalten. Mir scheint, dass für diese Gegenden, wo Kohle und Koks teuer, Wasserkraft, also auch Elektrizität billig ist, unter besonderen Umständen eine begrenzte Anwendung der Elektrizität für die Reduktion der Eisenerze von pekuniärem Erfolg sein kann."

Phosphor. — „Die Phosphordarstellung, mit der ich die elektrothermische Industrie abschliessen möchte, ist ein weiteres Beispiel für den Ersatz alter Methoden durch eine elektrische. Details über die Phosphor-Erzeugung im elektrischen Ofen habe ich nicht erhalten können. Wie beim Natrium dürften auch hier



in wenigen Jahren die alten Methoden völlig verdrängt werden. 1899 stellte Tatlock fest, dass etwa die Hälfte des gesamten Phosphors, das auf etwa 1000 Tonnen geschätzt wird, dem elektrischen Ofen entstammt, und jetzt jedes grössere Land elektrisch betriebene Phosphorwerke aufweisen kann. Bei uns ist der Readman-Ofen im Betrieb in Wednesfield und verbraucht etwa 500 Pferdekräfte. Ferner sollen elektrische Phosphoröfen am Niagara, in Paris, Vernier und Griesheim arbeiten."

Verschiedenes. — „Schliesslich möchte ich noch einige elektrochemische Industriezweige berühren, die in die von mir in diesem Vortrage benutzte Einteilung nicht hineinpassen. Eine der interessantesten Industrieen ist die Sauerstoff-Wasserstoff-Gewinnung durch Elektrolyse von Wasser. Viele dafür bestimmte Apparatformen sind patentiert worden, und ausgeführt wird die Wasserelektrolyse in Rom, Brüssel, Montbard, Toulouse, Mailand, Zürich, Luzern, Hanau und anderen Orten. Meistens elektrolysiert man Natronlauge mit Eisenelektroden, in einem Falle verdünnte Schwefelsäure mit Bleielektroden. Die Betriebskosten richten sich nach den Kraftkosten; so soll in Rom, wo der Strom der Tivoli-Kraftstation entnommen wird, 1 cbm Wasserstoff und 1 cbm Sauerstoff nur 20 Cents kosten. Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure soll nach Schoop 2 Mk. pro Kubikmeter kosten, so dass der Gewinn durch die Anwendung der Elektrizität ein verblüffend grosser ist. Elektrolytischer Wasserstoff wird zur Füllung von Militärballons gebraucht, beide Gase gemischt zu Knallgasgebläsen und Gebläseöfen verschiedenster Art.

Die Anwendung der Elektrizität zum Gerben ist viel besprochen worden, aber soviel ich weiss, ist nur ein System in Betrieb, und zwar das von Groth. Groths Prozess wird in Wernersborg in Schweden und in Wem in Shropshire angewandt. Er vereinigt mechanische Bewegung der Felle mit Elektrolyse der Gerbflüssigkeit. Andere Gerbereien in Deutschland, Russland und Oesterreich sollen nach Aussage des Erfinders ebenfalls im Begriff stehen, sein Verfahren einzuführen. Die Gerberei in Wem kann z. Z. 200 Felle pro Woche liefern. Der Zeitgewinn beläuft sich auf $^1/_2$ bis $^2/_3$ der zu dem früheren Gerbverfahren nötigen Zeit, doch ist man sich über die Haltbarkeit des elektrisch gegerbten Leders noch nicht ganz sicher.

Zuckerraffination durch Ozon habe ich bereits erwähnt. Andere Prozesse sind in Port Salut in Frankreich und Stefanowka in Russland versucht worden, und bestehen in der Zerstörung der Farbstoffe durch Elektrolyse des Zuckersirups mit Zink oder Aluminiumelektroden. Die Resultate in Bezug auf die Entfärbung sind gut, aber ob das Verfahren nicht zu teuer ist, muss dahingestellt bleiben.

Was die Anwendung der Elektrizität in chemischen Laboratorien anbelangt, so kann man die Metalle Kupfer, Nickel, Kobalt, Blei, Antimon, Wismut, Eisen, Zink, Cadmium, Mangan, Silber, Quecksilber, Zinn, Gold, Platin und Palladium quantitativ abscheiden. Die ersteren sechs lassen sich schneller und bequemer analytisch bestimmen, als auf chemischem Wege.

Elektrolyse ist auch anwendbar zur Herstellung von Normalflüssigkeiten von Säuren. Normalschwefelsäure wird durch Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen hergestellt. Ein chemisches Laboratorium kann nicht als vollkommen ausgerüstet gelten, wenn es nicht Montagen und Apparate für elektrochemische Arbeiten besitzt."

Die Zukunft. — „Dies über Vergangenheit und Gegenwart. Gestatten Sie jetzt einige Worte über die Zukunft. Wir haben eben gesehen, wie durch die Elektrizität der Prozess der Kupferraffinerie gänzlich umgewandelt ist, wie sie Aluminium zu einem der gewöhnlichen Metalle gemacht hat und wie durch ihre Anwendung der Preis des Natriums so reduziert ist, dass es bedeutende neue Nutzanwendungen gefunden hat. Die Elektrizität wird erfolgreich bei der Alkali- und Chlorherstellung angewendet und droht nun sogar in das Gebiet des Gebläseofens und des Bessemer-Konverters einzudringen und ein immer wichtigerer Faktor bei der Reduktion und Behandlung von Metallen überhaupt zu werden. Sind diese Fortschritte am Ende des vorigen Jahrhunderts wohl die Vorläufer zu noch grösseren Entwicklungen in dem neuen, und wird die Elektrizität bei den chemischen und metallurgischen Prozessen eine noch grössere Macht werden? Diese Frage erfordert ernste Ueberlegung; sie hat nationales Interesse, denn chemische Werke haben immer einen leitenden Platz in der Industrie unseres Landes (Englands) eingenommen. Eine der wichtigeren Fragen, die uns bei der Aussicht auf einen ausgedehnteren Gebrauch von elektrochemischen Prozessen entgegentritt, ist die nach der Stellung der Länder, die wohl Kohlen, aber keine Wasserfälle besitzen. Wir z. B. besitzen einen Reichtum an Kohlen, aber leider wenig Wasser, das wir zur sparsamen Erzeugung von Bewegungsenergie anwenden könnten. Daher fragen wir uns, ob wir mit Kohlen allein elektrochemische Industrie mit Vorteil führen können und mit den Ländern, die viele leicht nutzbar gemachte Wasserkräfte aufweisen, konkurrieren können. Die Frage ist in mancher Beziehung kompliziert. Zuerst handelt es sich um den Unterschied der Kosten von Wasserkraft und Kraft aus Kohlen. Dieselben sind in keinem Falle gleichförmig und können unter den verschiedenen Bedingungen sehr verschieden sein. So giebt es Fälle, natürlich sind

das Ausnahmefälle, wo Wasserkraft teurer ist als Gas- oder Kohlenkraft. Aus den Notizen, die ich gesammelt habe, geht hervor, dass an einem Platz (in Norwegen) Wasserkraft für 20 Mk. das Pferdekraftjahr gewonnen wird, wovon noch der grösste Teil Zinsen des Anlagekapitals sind. An anderen Orten kostet die Wasserkraft das Zehnfache, und mehr als das Zehnfache. Das Anlagekapital in Lyon betrug fast 1700 Mk. pro Pferdekraft, gegenüber 70 Mk. in Vallorbe in der Schweiz. Niagara liegt in der Mitte, dort betragen die Unkosten der grossen Unternehmer etwa 80 Mk. pro Pferdekraftjahr. Ebenso grosse Unterschiede finden sich bei der Kohle. Es giebt nach sicheren Informationen, die ich erhalten, im vereinigten Königreich Dampfmaschinenanlagen, denen das Pferdekraftjahr 100 Mk. kostet, und sicherlich giebt es andere, die das Doppelte auch Vierfache brauchen.

Diese Zusammenstellungen beziehen sich natürlich nur auf Anlagen in grossem Maassstabe (nicht unter 1000 Pferdekrafteinheiten) und auf ununterbrochene und gleichmässige Kraftlieferung. Eine andere wichtige Bedingung zur billigen Dampfkrafterzeugung liegt natürlich in den Brennstoffkosten. Wo ein Pferdekraftjahr nicht mehr als 100 Mk. kosten soll, muss die Kohle bis vor den Dampfkessel mit 4,80 Mk. pro Tonne zu haben sein. Aber wenn auch in manchen Fällen die Erzeugung elektrischer Energie mittels Dampfkraft sich lohnt, so bleibt es doch Thatsache, dass die meisten elektrochemischen und elektrometallurgischen Fabriken mit Wasserkraft arbeiten; Tafel IX im Anhang giebt das wieder, was ich darüber gesammelt habe. Zusammen besitzen 50 Werke in Europa 149000 verfügbare Pferdekräfte aus Wasserkraft, 16700 aus Dampfkraft und 250 aus Gaskraft.

Will man die Tragweite dieser Thatsachen auf die aktuelle Lage feststellen, so muss man berücksichtigen, dass in Bezug auf die Anwendung der Kohle das letzte Wort noch nicht gesprochen ist. Grosse Fortschritte sind im letzten Jahre auf dem Gebiete der Dampfmaschinen, Gaserzeugung und Gasmotoren gemacht worden. Moderne Dampfmaschinen setzen 15 % der Verbrennungswärme der Kohle in Kraft um, und es ist zu hoffen, dass die chemische Industrie noch mehr lohnende Beschäftigung durch weitere Entwicklung der Dampfmaschine findet."

Die übrigen Entwicklungen des Verf. mögen im Auszug wiedergegeben werden. Die Anwendung der Gasmaschinen stand bis jetzt im Wege, dass verhältnismässig kleine Maschinen nur gebaut wurden. Jetzt hat man jedoch solche zu 500 auch 1000 Pferdekräften. Als ein weiterer Weg, Kraft zu erzeugen, kommt die elektromotorische Kraft chemischer Reaktionen in

Tabelle I.

Kupferraffination und Kupferfällung in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte		Ausbeute im Jahre 1900 Tonnen
			verfügbar	benutzt	
Mansfeldische Gewerkschaft	Eisleben	Dampf, Gas	100	N	N
Bergbau- und Eisenhütten-Gewerkschaft	Wittkowitz	Dampf	10	10	180
Elliot's Metal Company	Pembrey	"	600	?	N
Allg. Elektrometallurgische Gesellschaft	Papenburg	"	N	N	?
T. Bolton and Sons	Oakamoor	"	?	?	N
Etablissements Industriels. E. C. Gramont	Pont-de-Cheruy	Wasser	150	50	150
English Electro-metallurgical Co.	Hunslet	Dampf	N	?	?
Königliches Hüttenamt	Oker	Wasser und Dampf	N	N	N
Elmore's Metall-Akt.-Gesellschaft	Schladern a. Sieg	" " "	550, 360	850	1200
Königliche Hüttenverwaltung	Brixlegg	Wasser	N	N	N
Norddeutsche Affinerie	Hamburg	Dampf	N	N	N
Elektro-Metall-Werk Nikolajeff	Moskau	"	60	35	350

Summe. — Elf von den obigen zwölf Raffinerieen haben 4580 PS. in Dampf, 763 in Wasser und 50 in Gas zur Verfügung, zusammen also 5393. Die Ausbeute von neun Raffinerieen betrug 18962 Tonnen Kupfer. Weitere 18 Raffinerieen Europas haben keine Auskunft gegeben.

Tabelle II.

Edelmetallraffinationen in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	benutzte Kraft	Ausbeute für 1900
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt	Frankfurt	Dampf	30 Pferde	Gold 261312 Unzen Troy = ca. 8130 kg, Silber 7186080 Unzen Troy = ca. 223500 kg
Norddeutsche Affinerie	Hamburg	"	N	Gold (N), Platin (N), Silber (N)
?	Pforzheim	"	?	?

Summe. — Der Wert der Ausbeute in Frankfurt und Hamburg wird für 1900 auf über 50 Millionen Mark geschätzt. Dazu kommt eine grössere Menge in den Kupferraffinerieen gewonnenen Silbers. Der Gesamtwert der in Europa elektrolytisch gewonnenen Edelmetalle beträgt etwa 70 Millionen Mark.

Tabelle III.

Aluminiumextraktion in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte		Ausbeute im Jahre 1900 Tonnen
			verfügbar	benutzt	
Soc. Electro-Metallurgique Française	Le Praz	Wasser	12500	?	N
The British Aluminium Company	Foyers	"	5000	?	N
Compagnie des Produits Chimiques d'Alais	St. Michel	"	2000	?	?
Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft	Neuhausen	"	4000	?	?
	Rheinfelden	"	5000	?	?
	Lend-Gastein	"	5000	?	?

Summe. — Nur zwei der obigen Firmen haben Auskunft gegeben. Die übrigen sechs Werke haben 33000 Pferdekräfte zur Verfügung für Aluminiumproduktion. 1900 sollen sie 4000 Tonnen produziert haben.

Tabelle IV.

Natriumextraktion in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte		Ausbeute im Jahre 1900 Tonnen
			verfügbar	benutzt	
Elektrochemische Werke	Bitterfeld	Dampf	3000	?	?
Castner Kellner Alkali Company	Weston Point	"	4000	?	N
Elektro-Fabrik Natrium	Rheinfelden	Wasser	?	?	?

Summe. — Ausserdem machen ein oder zwei Farbwerke in Deutschland Natrium auf elektrolytischem Wege für eignen Gebrauch.

Tabelle V.

Alkali- und Bleichwerke in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte		Ausbeute im Jahre 1900 Tonnen
			verfügbar	benutzt	
Bosnische Elektricitäts-Aktiengesellsch.	Jajce	Wasser	9200	?	?
Castner Kellner Alkali Company	Weston Point	Dampf	4000	N	N
Elektrochemische Werke	Rheinfelden	Wasser	3500	?	?
" "	Bitterfeld	Dampf	3000	?	?
Société des Soudieres Electrolytiques	Les Clavaux	Wasser	2600	steht z. Zt. still	—
Soc. Italiana di Elettrochimica „Volta"	Bussi	"	2800	im Bau	—
Societa Anonyma Elektra del Besaya	Barcena	"	2400	" "	—
Solvay et Cie.	Jemeppe	Dampf	1500	1000	Alkali 630, Bleichpulver 1360
Deutsche Solvay-Werke	Osternienberg	"	1500	1000	Alkali 1535, Bleichpulver 3338
Lubimoff, Solvay et Cie.	Donetz	"	1500	im Bau	—
Société des Usines de Produits Chimiques de Monthey	Monthey	Wasser	1500	680	Alkali 1000, Bleichpulver 2500
Akcyjne Fowarzystons „Elektrycznon"	Zombkowice	Dampf	1200	1200	Alkali 1250, Bleichpulver 2550
Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electrochimique „Volta"	Chevres	Wasser	1000	500	Alkali 600, Bleichpulver 1440
The Electrolytic Alkali Co.	Middlewich	Dampf	1000	N	N

Summe. — Obige 14 Werke haben 13700 Pferdekräfte in Dampf und 23000 in Wasserkraft zur Verfügung, zusammen 36700. Die Ausbeute von sechs Werken war 1900: Natronhydrat 12000 Tonnen, Bleichpulver 26000 Tonnen. Neun Werke haben keine Auskunft gegeben.

Tabelle VI.

Chloratwerke in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte		Ausbeute im Jahre 1900 Tonnen
			verfügbar	benutzt	
Corbin et Cie.	Chedde	Wasser	12000	9000	4500
Société d'Electro-chimie	St. Michel de Maurienne	"	4000	?	?
" "	Vallorbe	"	3000	?	N
Superfosfat Fabriks Aktiebolag	Mansboe	"	4600	N	N
" " "	Alby	"	?	?	?
Konsortium für elektrochemische Industrie	Golling	"	4500	?	?
Gesellschaft für elektrochemische Industrie	Turgi	"	800	600	?

Summe. — Nur drei obiger Firmen haben Auskunft gegeben. Obige sieben Werke haben über 28000 Pferdekräfte für die Chloratfabrikation zur Verfügung, ihre Ausbeute betrug 1900 etwa 9000 Tonnen.

Tabelle VII.

Calciumcarbidwerke in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte verfügbar	Pferdekräfte benutzt	Ausbeute im Jahre 1900 Tonnen
Société Electro-chimique de la Romanche	Livet	Wasser	12000	im Bau	—
Bosnische Elektricitäts-Aktiengesellschaft	Jajce	„	9200	?	?
Soc. Italiana Carburo di Calcio	Collestatle bei Terni	„	9000	?	?
Aktieselskabet-Hafslund	Sarpsborg	„	8000	?	?
Usines Electriques de la Lonza	Gampel	„	7500	3500	3500
Aktieselskabet Karbidindustrie	Sarpsborg	„	7000	?	1500
Société Suisse de l'Industrie Electro-Chimique „Volta"	Vernier	„	7000	3000	3000
Société Electrochimique Giffre	Bellegarde	„	6000	?	?
Acetylene Illuminating Company	Foyers	„	5000	1200	1200
Superfosfat Fabriks Aktiebolag	Mansboe	„	4600	N	N
Societa Espanola Carburos Metalicos	Berga	„	4000	?	?
Schweizerische Gesellschaft für elektrochemische Industrie	Thusis	„	3500	2000	900
Elektrochemische Werke	Rheinfelden	„	3500	?	?
Societa Piedmontese-Carburo di Calcio	St. Marcel	„	3000	?	?
Orebro Elektriska Aktiebolag	Orebro	„	3000	?	?
Société Nicoise d'Electrochimie	Plan-du-Var	„	3000	?	?
Trollhattans Elektriska Kraft Aktiebolag	Trollhattan	„	2600	1600	1500
Société Hydro-Electrique des Pyrenees	Le Castelet	„	2400	2000	?
Allgemeine Carbid- und Acetylengesellschaft	Matrei	„	2250	2250	2250
Hamekoski Aktiebolag-Wiborg	Hamekoski	„	2000	?	?
Akcyjne Fowarzystons „Elektrycznon"	Zombkowice	Dampf	1200	?	?
Compagnie française des Carbures	Sechilienne	Wasser	1150	1055	600
Württemberg. Portland-Cementwerke	Lauffen	„	500	500	200
Schweizerische Gesellschaft für elektrochemische Industrie	Lauterbach	„	500	?	?
Compagnie des Salines du Midi	Salies du Salut	„	300	300	215
The United Alkali Company	Widnes	Gas	N	N	?

Summe. — Obige 26 Werke haben 107000 PS. in Dampf und 1200 in Wasser zur Verfügung, im ganzen 108200. Die Ausbeute von 13 Werken betrug 1900 17065 Tonnen Carbid. Eine grosse Anzahl Werke schwieg sich über ihre Produktion aus.

Tabelle VIII.

Werke für Ferrochrom und andere Verbindungen in Europa 1900 bis 1901.

Firmenname	Ort	Kraftquelle	Pferdekräfte verfügbar	Ausbeute im Jahre 1900 Tonnen
Société Electro-Metallurgique Française	Le Praz	Wasser	12500	N
Société Electro-Chimique de la Romanche	Livet	„	12000	?
Acetylengas-Gesellschaft Wien	Meran	„	2400	?
Société d'Electro-chimie	St. Michel	„	4000	?

Dazu kommt eine italienische Gesellschaft mit 1500 PS. in Darfo, Norditalien, die Stahl nach dem Stassano-Verfahren herstellt; in Essen wird Ferrochrom nach dem Goldschmidt-Vautin-Prozess hergestellt.

Tabelle IX.

Gesamtkraft in 50 Werken Europas für elektrochemische und elektrometallurgische Industrieen verfügbar.

Land	Anzahl Werke	Verfügbare Wasserkräfte			
		Wasser	Dampf	Gas	Zusammen
Grossbritannien und Irland	6	5000	8600	200	13800
Frankreich	11	54100	Keine	Keine	54100
Deutschland	9	4550	5340	50	9940
Schweiz	7	25000	Keine	Keine	25000
Norwegen und Schweden	4	25200	„	„	25200
Oesterreich	2	9218	10	„	9228
Italien	5	17850	Keine	„	17850
Russland	4	2000	2760	„	4760
Spanien	2	6400	Keine	„	6400
Zusammen	50	149318	16710	250	166278

Obige Tabelle enthält nur ein Drittel sämtlicher europäischen Werke. 89% Kraft wird von Wasserfällen, 10% von Dampfkraft und 1% von Gas geliefert.



Betracht. Doch ist es z. B. aussichtslos, Zink dafür verwenden zu wollen. Denn wenn dasselbe noch so billig ist, und wenn es kostenlos geliefert würde, so würden die Arbeitslöhne, die Handhabung so kolossaler Elemente u. a. m. so viel Kosten verursachen, dass der Vorteil verloren ginge. Wohl aber wird die Anwendung der Kohlen in Elementen eventuell von Bedeutung sein können, doch meint Verf., dass von allen bisher angestellten Versuchen nur diejenigen mit gasverzehrenden Elementen wirklich Aussicht auf Erfolg haben. Er bespricht einzelne Versuche.

England, sowie andere kohlenreiche und wasserkraftarme Länder sollten sich überhaupt nicht mit solchen elektrochemischen Industrieen abgeben, die viel Kraft für verhältnismässig wenig wertvolle Erzeugnisse gebrauchen, wie Eisen-, Calciumcarbidfabrikation u. s. w., sondern ihr Augenmerk vielmehr auf solche richten, bei denen die Kosten der Kraft gegenüber den anderen Kosten gering sind. „Die Alkaliproduktion befindet sich im labilen Gleichgewicht. Die Elektrolyse von Salzwasser muss, wie die Sachen heute liegen, mehr als ein Prozess zur Gewinnung von Chlor als zur Gewinnung von Alkali, Elektrolytsoda muss also mehr als Nebenprodukt, Chlor als das Hauptprodukt der Elektrolyse von Natriumchlorid betrachtet werden." Verf. spricht darüber, dass die chemische Industrie, die bis vor nicht langer Zeit ganz in den Händen Englands gelegen hat, immer mehr Allgemeingut wird.

Zum Schluss berührt Verf. die Frage nach der Ausbildung der Elektrochemiker; seine Entwicklungen sind zwar sehr interessant, vorzüglich auch lehrreich für England, ihre Wiedergabe würde aber hier zu weit führen.

Anhang. — In vorstehenden Tabellen sind ausser den wirklich zum elektrochemischen Betriebe „benutzten" Pferdekräften auch die „verfügbaren" mitgeteilt, die zu anderen Arbeiten verwendet werden, oder, wie bei den Carbidfabriken, unbenutzt bleiben. Wo „N" steht, sind dem Verf. zwar Mitteilungen gemacht, aber ohne die Erlaubnis, sie zu veröffentlichen; doch sind die Zahlen in den „Summen" enthalten.

H. D.

ANALYSE.

Die Fällung und Trennung von Silber auf elektrolytischem Wege. W. H. Fulweiler und E. F. Smith. Journ. of the Amer. chem. Soc. **23**, 582—585 (1901). Verfasser schieden Silber aus, trennten es von Kupfer unter Variierung des Verhältnisses der Metallmenge, ferner von Kupfer und Cadmium, von Kupfer, Cadmium und Zink, sowie von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel in Cyankalilösung. Die Beleg-Analysen zeigen eine vorzügliche Uebereinstimmung zwischen den angewendeten und niedergeschlagenen Silbermengen. Da die Methode bekannt ist, dürfte Wiedergabe der Einzelheiten unnötig sein. Spannung war 1,2 bis 1,25 Volt.

H. D.

Die elektrolytische Bestimmung von Uran. Lily G. Kollock und E. F. Smith. Journ. of the Amer. chem. Soc. **23**, 607—609 (1901). Smith hat ib. **20**, 279 eine Methode beschrieben, das Uran als Oxyd elektrolytisch zu fällen. Er teilt hier einige Beleganalysen mit: 0,1 bis 0,3 g Ur_3O_8 mit 0,1 bis 0,2 ccm 29 prozentiger Essigsäure auf 125 ccm verdünnt, wurde mit 0,05 bis 0,5 Amp. pro 100 qcm und 4 bis 16 Volt bei 70° 4 bis 7 Stunden lang elektrolysiert; die Fehler liegen zwischen + 0,0002 und — 0,0006 g Ur_3O_8. Eine Trennung von Eisenoxyd in essigsaurer Lösung gelang nicht, da das basische Eisensalz oberhalb 50° sich ausschied, auch wurde die Uranoxydabscheidung verzögert. Chromalaun verhindert die Abscheidung vollständig, und das Chromoxyd wird zu Chromsäure oxydiert. Bestimmung des Urans als U_3O_8 aus der neutralen Uranylnitrat-, resp. -sulfatlösung bei 75° gab ebenfalls gute Resultate. Die Spannung ist zwischen 2,25 Stromdichte 0,02 bis 0,04 Amp. pro 100 qcm. Die Trennung des Uran von Calcium, Baryum, Magnesium und Zink in essigsaurer Lösung gelang ebenfalls vorzüglich, nicht dagegen von Kobalt und Nickel. Spannung 2 bis 4 Volt, Temperatur 70°.

H. D.

Die elektrolytische Bestimmung von Molybdän. Lily G. Kollock und E. F. Smith. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **23**, 669—671 (1901). Smiths vor 20 Jahren beschriebene Methode der Molybdänbestimmung aus Ammoniummolybdat ist seitdem im Harrison-Laboratorium weiter durchgearbeitet worden. Natriummolybdat, $Na_2MoO_4 2H_2O$, wurde bei den weiter unten tabellarisch zusammengestellten Versuchen so verdünnt, dass 0,1302 g Molybdäntrioxyd sich in 125 ccm der Lösung befanden, und einige Stunden mit 0,1 Amp. und 4 Volt bei 75° elektrolysiert. Es entstand kein Niederschlag. Sowie aber zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt wurden, die der Flüssigkeit eine dunkelblaue Färbung verliehen, bedeckte sich die Kathode mit einem schwarzen Niederschlag, dem Sesquioxydhydrat, und die Flüssigkeit wurde wieder farblos; Prüfung mit Ammoniumthiocyanid, Zink und Salzsäure ergab, dass die Lösung molybdänfrei wurde. Der Niederschlag liess sich sehr gut auswaschen, was ohne Stromunterbrechung geschah. Der ungetrocknete Niederschag wurde mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, zum Trocknen verdampft und auf einer Eisenplatte bis zur Entfernung der Säure erwärmt. Weisse Molybdänsäure blieb

zurück. Zuweilen zeigen sich auch blaue Teilchen in der Masse, die eine weitere Befeuchtung mit HNO_3 und Erwärmung nötig machen.

Molybdäntrioxyd angewandt	Molybdäntrioxyd gefunden	H_2SO_4 ccm	Verdünnung	Temperatur	Stromdichte Amp/qcm	Spannung Volt	Zeit Std.
0,1302	0,1299	0,1	125	70	0,000206	2,0	4,75
0,1302	0,1302	0,1	125	80	0,00042	2,25	2,5
0,1302	0,1302	0,1	125	70	0,00037	2,2	4,5
0,2604	0,2603	0,2	125	75	0,00037	2,0	7
0,1541	0,1541	0,2	125	85	0,00037	1,9	2,66
0,1541	0,1540	0,2	125	80	0,00033	2,1	4

Zur Bestimmung des Molybdäns in dem Mineral Molybdänit (MoS_2) wurde das Erz mit einer Mischung von Alkalicarbonat und Nitrat geschmolzen zur Bildung von Alkalimolybdat und -sulfat. Sollte der Schwefel nicht bestimmt werden, so wurde die Schmelze aufgelöst, die unlöslichen Oxyde abfiltriert, Schwefelsäure dem Nitrat zugefügt und elektrolysiert. Sollte auch der Schwefel bestimmt werden, so wurde statt der Schwefelsäure Essigsäure nach und nach während der Elektrolyse zugefügt. Auch hier bekam man einen gut haftenden Niederschlag.

Probeversuche mit reinem Natriummolybdat und Essigsäure ergaben:

Molybdäntrioxyd angewandt	Molybdäntrioxyd gefunden	20 proz. Essigsäure ccm	Verdünnung	Temperatur	Stromdichte Amp/qcm	Spannung Volt	Zeit Std.
0,1541	0,1541	1	125	85	0,0007	4,4	7,5
0,1541	0,1540	1	125	85	0,0007	4,4	3
0,1541	0,1543	1	125	80	0,00047	2,5	6

Im letzten Versuch war Na-acetat hinzugefügt, um den Einfluss des Ueberschusses zu ermitteln. In dieser Art wurde das Erz behandelt, mit Essigsäure angesäuert, die Kohlensäure ausgekocht, und elektrolysiert.

Molybdänit in Gramm	Molybdän gefunden	Schwefel gefunden
0,2869	57,37 %	38,28
0,1005	57,15 „	38,33
0,1388	56,83 „	37,87

Die elektrolytische Molybdänbestimmung scheint also die bekannten chemischen Methoden an Genauigkeit, jedenfalls aber an Schnelligkeit zu übertreffen. H. D.

DIE 73. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE ZU HAMBURG,

deren Programmauszug S. 845 in Nr. 59 bereits mitgeteilt wurde, darf ihre Tagung sicherlich als eine ungewöhnlich erfolgreiche ansehen, die insbesondere eine Fülle von physikalisch-chemisch Interessantem brachte und somit den etwa 3400 Teilnehmern einen lebhaften Eindruck von der Bedeutung dieser jungen Wissenschaft vor Augen geführt hat.

Während auf einige der allgemeinen Vorträge weiterhin ausführlich eingegangen werden wird, soll zunächst in aller Kürze über einiges berichtet werden, was aus den Sitzungen der Abteilungen Chemie und Physik für unseren Leserkreis von besonderem Interesse erscheint.

Marckwald-Berlin

sprach über zwei neue, sehr einfache und sichere Wege, die er einschlug, um aus dem Fuselöl dessen optisch aktiven Amylalkohol zu isolieren und so dessen physikalische Eigenschaften kennen zu lernen.

Meyer-Prag

teilte mit, dass Säurechloride durch Einwirkung von überschüssigem Thionylchlorid auf Säuren in quantitativer Ausbeute und in völliger Reinheit aufs leichteste entstehen. Beim Erhitzen auf höchstens 75° lassen sich die gasförmigen Reaktionsprodukte SO_2 und HCl, sowie der Ueberschuss von $SOCl_2$ quantitativ absaugen.

Löwenherz-Berlin

entschuldigte seine in organischer Hinsicht unvollkommene physikalisch-chemische Untersuchung der Reaktion von Natrium auf Halogenverbindungen sonderbarerweise durch den Vorwurf, dass die Organiker bei ihren Arbeiten auch die physikalisch-chemische Seite meist ausser Acht liessen. Dass dieses Forschungsprinzip keinen dankbaren Boden fand, war dem Auditorium deutlich anzumerken.

Erdmann-Charlottenburg:

Die bisher umstrittene Existenz einer metalloïden gelben Modifikation des elementaren Arsens, welches in Schwefelkohlenstoff löslich ist, wurde durch folgende Versuche bestätigt: der plötzlich auf 0° abgekühlte Dampf gewöhnlichen Arsens ergiebt die gegen Licht und Wärme äusserst unbeständige gelbe Form. Kalter Schwefelkohlenstoff nimmt etwa 7% davon auf; die Lösung ist nur wenig lichtempfindlich, beim Verdunsten in der Kälte erscheint das gelbe Arsen, bei gewöhnlicher Temperatur wird die Abscheidung metallisch. Die gelbe Form ist bei −80° lange, bei −180° dauernd haltbar, sie riecht nach Knoblauch, ergiebt in CS_2 nach einer modifizierten Siedemethode das Molekulargewicht $300 = As_4$. Die Annahmen des Vortragenden über die Molekularkonstitution des metallischen Arsens sind nicht einwandfrei und mögen daher übergangen werden.

Hofmann-München

berichtete über die Analyse der Euxenite auf Blei und dessen anscheinend neuen Begleiter; das Atomgewicht desselben ergab sich in Annäherung zu 145 und füllt vermutlich die Lücke zwischen Sb und Ta in der fünften Gruppe des periodischen Systems aus (s. Ferienheft der Ber. d. D. Chem. Ges. 1901).



Küster-Clausthal

hat mit seinen Schülern die Hydrolyse der Alkalisulfide und -Polysulfide gemessen und gefunden, dass, während Lösungen von einem Schwefelgehalt gemäss der Formel Na_2S zu über 90% in Hydroxyd hydrolysiert sind, die Lösungen mit mehr Schwefel erheblich weniger durch das Wasser zerlegt werden, so dass eine Lösung von der Zusammensetzung Na_2S_4 nur wenige Prozent OH'-Ionen enthält; die dazwischen liegenden Lösungen verhalten sich völlig wie Mischungen von Na_2S und Na_2S_4. Die komplexen Polysulfid-Ionen sind demnach viel stärker als das einfache Sulfid-Ion. Die Lösungsgeschwindigkeit von Schwefel in Alkalilauge fand sich merkwürdigerweise kleiner in noch schwefelfreier Lauge als in solcher, die bereits Schwefel enthält.

Der Auffassung der Polysulfide als Thioschwefelsäuren steht im Wege, dass dieselben gemäss der Hydrolyse schwächer als die Oxysäuren sind, während das Gegenteil zu erwarten wäre.

Ruff-Berlin

teilte u. a. mit, dass das durch Ammoniak gefällte Ferrihydroxyd in höheren Temperaturen und in Gegenwart von Wasser sehr hohen Drucken (ca. 6000 Atm.) ausgesetzt, die den natürlichen Mineralien Brauneisenstein, Göthit und Hydrohämatit entsprechenden Hydrate liefert.

von Baeyer-München

machte eine sehr interessante Mitteilung über die basische Natur des Sauerstoffs in organischen Verbindungen. Es gelang nämlich, im Anschluss an eine Beobachtung von Collie und Tickle über die basische Funktion des Dimethylpyrons gegen Säuren zu zeigen, dass alle Arten organischer Sauerstoffverbindungen, wie Aether, Alkohole, Ester, Ketone u. s. w. befähigt sind, Säuren zu addieren. Entsprechend der vom Vortragenden in der anschliessenden Diskussion dokumentierten Abneigung der Chemiker (im Gegensatz zu den physikalischen Chemikern) vor gelösten oder gasförmigen Verbindungen wurden solche Säuren verwandt, die vermöge ihrer — sit venia verbo — Stämmigkeit feste Verbindungen erwarten liessen, nämlich komplexe, metallhaltige Säuren, insbesondere Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure. Die erhaltenen Verbindungen besassen sämtlich die Zusammensetzung, welche sich aus der Annahme herleiten lässt, dass ein Sauerstoffatom ausser seinen beiden gewöhnlichen noch zwei weitere Valenzen bethätigt, analog dem Stickstoff beim Uebergang vom NH_3 in NH_4Cl. Zum Nachweis der Salznatur der beschriebenen Verbindungen wäre allerdings erst noch der Nachweis zu erbringen, dass die organischen Bestandteile als Kationen fungieren, sonst könnte man sie ebenso als Molekularverbindungen analog den aromatischen Kohlenwasserstoffpikraten u. a. ansprechen.

Billitzer-Göttingen

teilte mit, dass Acetylen bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen an der Kathode innerhalb bestimmter Potentialgrenzen quantitativ in Aethylen, bei höheren Spannungen auch in Aethan übergeführt wird. Die Löslichkeit des Acetylens in Wasser wird durch Alkali infolge Salzbildung merklich erhöht, so dass man es als eine etwa 600 mal schwächere Säure als Kohlensäure ansehen kann. Die superponierte Löslichkeitsverminderung, wie sie Gase durch Auflösung von Alkali u. a. in Wasser erfahren, wurde durch Messung dieses Einflusses für Aethylen eliminiert.

Weigert-Berlin:

Ueber das Calciumsulfat und die Umwandlungsbedingungen von Gips und Anhydrit.

Die drei Systeme:

I. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gips) $\rightleftarrows CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O + 1^1/_2 H_2O$,

II. $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows CaSO_4$ (nat. Anhydrit) $+ 2H_2O$,

III. $CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows CaSO_4$ (lösl. Calciumsulf.) $+ 2H_2O$

wurden auf Grund der Maximal-Wasserdampftensionen des Gips bei Umwandlung in die wasserärmeren Salze untersucht. Die Umwandlungspunkte liegen für System

I. bei 107,2° in Wasser; 76° in ges. $NaCl$-Lösung,
II. „ ca. 70° „ „ ca. 30° „ „ „ „
III. „ 89° „ „

$CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ und lösliches $CaSO_4$ sind bei allen Temperaturen labil in Bezug auf $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ oder Anhydrit. Ausser dem stabilen Schmelzpunkt bei 70° (II) sind auch beide anderen: 89° (III) und 107,2° (I) durch die häufig auftretenden Verzögerungserscheinungen realisierbar. Wenn die Bildungsbedingungen nach Temperatur und Druck für das $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ erfüllt sind, bildet sich dieses Hydrat stets zuerst.

Auf die marinen $CaSO_4$-Ablagerungen ist nur das stabile System II anwendbar. Die tiefe Bildungstemperatur von Anhydrit bei Gegenwart von festem $NaCl$ (30°) macht es wahrscheinlich, dass primär $CaSO_4$ sich als Anhydrit ablagerte, während $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ als sekundäres Hydratationsprodukt zu betrachten ist.

Rischbieth-Hamburg

führte eine Reihe sehr bequemer und lehrreicher gasvolumetrischer Vorlesungsversuche in besonders einfacher Form vor.

Abegg-Breslau

demonstrierte den Steeleschen Versuch zur Messung von Ionenbeweglichkeiten (s. diese Zeitschr. **7**, Nr. 46, S. 618). Die Messungen an mehrwertigen Salzen ergaben das Auftreten von Konzentrationsänderungen in der unmittelbaren Nähe der Grenzflächen, die das Vorhandensein komplexer Ionen neben den einfachen verraten. Die Komplexbildung tritt überall auf, wo sie nach der Natur der Ionen auch aus chemischen Gründen zu erwarten ist.

Hantzsch-Würzburg

sprach über den Zustand von Elektrolyten in wässriger Lösung.

Eine grössere Zahl verschiedenster Körper, wie Kohlendioxyd, Brom, Jod, Ammoniak und die Amine zeigen einen von der Temperatur sehr stark abhängigen Verteilungskoëffizienten zwischen zwei Lösungsmitteln, wenn eines derselben Wasser oder vom Typus des



Wassers ist. Die Aenderung der Verteilung liegt immer in dem Sinne, dass bei steigender Temperatur die Wasserlöslichkeit zurückgeht. Diese Beobachtung würde sich durch die Annahme erklären lassen, dass im Wasser (und seinen Homologen) die Stoffe bei tiefer Temperatur stark hydratisiert sind und erst bei höherer Temperatur in anhydrische Molekeln übergehen, für welch letztere allein das direkte Verteilungsgleichgewicht sich herstellt. Im gleichen Sinne einer starken Hydradation sprechen Versuche mit Dimethylammoniumchlorid, das sich in Wasser 7,75 mal so stark als in Chloroform löst. Trotzdem nun Löslichkeits- und Verteilungsverhältnis gleich sein sollte (wenn der Molekularzustand gleich ist), so geht auch aus konzentriertester wässriger Lösung keine merkliche Menge in Chloroform über. In letzterem sind einfache und doppelte Molekeln, also kann im Wasser keine dieser Molekelarten in merklicher Menge vorhanden sein, sondern es liegt nahe, die Molekeln im Wasser als hydratisiert anzusprechen.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

England.

Zur Veröffentlichung zugelassene Patente.

(Gegen die Erteilung der untenstehenden Patente ist innerhalb zweier Monate vom Tage der Zulassung zur Veröffentlichung ab Einspruch zulässig. Das eingeklammerte Datum bezeichnet den Tag des Erscheinens der Patentschrift in Druck.)

Zur Veröffentlichung zugelassen am 10. Juli 1901 (27. 8. 01):

Craig & Paterson, Verfahren zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigem Rohmaterial. Nr. 11912 von 1900.

Weddell, Darstellung von reinem Kochsalz. Nr. 15589 von 1900.

Craig & Paterson, Apparat zur Gewinnung von Alkalicyaniden aus cyanhaltigem Rohmaterial. Nr. 22482 von 1900.

Clark, Verfahren zum Zerkleinern von Erzen. Nr. 8902 von 1901.

British Aluminium Co. Ld. (Cowles), Elektrischer Schmelzprozess und Apparat. Nr. 9676 von 1901.

Am 17. Juli 1901 (3. 8. 01):

Thompson (Le Sueur), Verfahren zur Behandlung von Luft zwecks Gewinnung eines sauerstoffreichen Gases, bezw. einer ebensolchen Flüssigkeit. Nr. 10722 von 1900.

Atkins, Darstellung von Chlor. Nr. 13815 von 1900.

Talbot, Verfahren zur Herstellung von Formstücken zum Auslegen von metallurgischen Oefen. Nr. 14503 von 1900.

Bühne, Verfahren zur Herstellung poröser Akkumulatorenplatten. Nr. 16534 von 1900.

Meikle, Ofen zur Oxydation von Eisen- und Stahloberflächen. Nr. 19248 von 1900.

Gibson & Buckley, Brick and Tile Co. Ld., Füllmaterial für Gay-Lussac-, Glover- u. s. w. Türme. Nr. 23052 von 1900.

Haddan (Ramage), Verfahren zur Gewinnung von Farben aus eisenhaltigen Lösungen. Nr. 23858 von 1900.

Heidel, Elektrische Batterieen. Nr. 5017 von 1901.

Clancy & Marsland, Verfahren zur Extraktion von Gold, Silber, Blei, Zink und anderen Metallen aus ihren sulfidischen Erzen. Nr. 9503 von 1901.

Apple, Akkumulatoren. Nr. 10459 von 1901.

Edison Ore Milling Syndicate Ld. (Edison), Magnetischer Scheider. Nr. 10506 von 1901.

Justice (Castner Electrolytic Alkali Co.), Elektrolytischer Apparat. Nr. 10976 von 1901.

Boyd, Elektrischer Erhitzungsapparat. Nr. 11277 von 1901.

Jaubert, Darstellung von Sauerstoff. Nr. 11466 von 1901.

Am 24. Juli 1901 (10. 8. 01):

Brand, Verfahren zur Darstellung von kaustischer Soda. Nr. 19322 von 1900.

Dolbear, Magnetischer Scheider. Nr. 12210 von 1901.

Middleton & Non-Injurious White Paint Syndicate Ld., Behandlung von Zink und seinen Erzen, vornehmlich für die direkte Erzeugung von Zinkweiss, und Oefen hierzu. Nr. 12274 von 1901.

Am 31. Juli 1901 (17. 8. 01):

Brult (Molet), Apparat zum Mischen von Gasen. Nr. 13404 von 1900.

Armstrong, Verfahren zur Darstellung flüchtiger Metalle, insbesondere Quecksilber, Antimon und Kadmium. Nr. 15879 von 1900.

Wright & Reason Manufacturing Co., Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Nr. 17262 von 1900.

Grunauer, Behandlung von Gussstahl zum Zwecke der Gewinnung einer Legierung. Nr. 1375 von 1901.

Irvine, Verfahren zur Reduktion von Erzen oder chemischen Verbindungen durch den elektrischen Strom. Nr. 13032 von 1901.

Am 8. August 1901 (24. 8. 01):

Greenway, Verfahren und Apparat zur Reinigung von Eisen und Stahl in geschmolzenem Zustande. Nr. 13653 von 1900.

Schoop, Elektrolytischer Apparat. Nr. 14463 von 1900.

Imray (Société électro-métallurgique française), Elektrischer Ofen. Nr. 16293 von 1900.

Palas & Cotta, Verfahren zur Darstellung von Kupfer- und anderen Metallsulfaten. Nr. 17485 von 1900.

Swinburne & Ashcroft, Verfahren zur Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 17611 und 17612 von 1900.

Vis, Verfahren zur Reinigung von Salzsole. Nr. 20271 von 1900.

Keller, Elektrischer Ofen. Nr. 22584 von 1900.

Benier, Thermo-elektrische Batterie. Nr. 8985 von 1901.

Siemens Bros. & Co. Ld. (Siemens & Halske, A.-G.), Verfahren zum Gleichrichten von Wechselströmen. Nr. 12466, 12508 und 12509 von 1901.

Steinweg, Verfahren zum Abtrennen von Matrizen von galvanisch niedergeschlagenen Metallen. Nr. 13365 von 1901.

Am 14. August 1901 (31. 8. 01):

Edison Ore Milling Co. Ld. (Edison), Magnetischer Scheider. Nr. 14353, 14354 und 14355 von 1900.



— Verfahren zum Briquettieren von pulverförmigem Material. Nr. 14356 von 1900.

Timm, Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. Nr. 10632 von 1901.

Guttmann, Kondensationsapparat für die Herstellung von Salpetersäure und dergl. Nr. 13694 von 1901.

Michelsen, Erzkonzentrationsapparat. Nr. 13705 von 1901.

Gülcher, Verfahren und Form zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 14086 von 1901.

Am 21. August 1901 (7. 9. 01):

Claude, Apparat zur Darstellung von flüssiger Luft. Nr. 12905 von 1900.

Ludwig, Verfahren zur Darstellung künstlicher Diamanten. Nr. 17119 von 1900.

Rousseau, Tragbarer Ofen zum Schmelzen von Stahl und anderen Metallen. Nr. 17179 von 1900.

Stewart, Apparat zur Trennung von Flüssigkeiten und festen Körpern. Nr. 19362 von 1900.

Henderson, Stewart & Calderheat, Verfahren zur Reinigung von Paraffin. Nr. 19711 von 1900.

Markel und Crosfield, Apparat zur Trennung von Flüssigkeiten und festen Körpern. Nr. 23051 von 1900.

Erny, Verfahren zur Herstellung von Zinkelektroden für elektrische Batterieen. Nr. 3416 von 1901.

— Galvanische Batterie. Nr. 3417 von 1901.

Elmquist, Verfahren zum Giessen von Metallen. Nr. 9263 von 1901.

Edison, Akkumulator. Nr. 10505 von 1901.

Justice (Castner Electrolytic Alkali Co.), Elektroden für elektrolytische Zellen. Nr. 10974 von 1901.

Cothias, Tiegel zum Giessen von Metallen und Legierungen aller Art unter Druck. Nr. 13042 von 1901.

Am 28. August 1901 (14. 9. 01):

Wetter (Besemfelder), Herstellung von kaustischen Alkalien und anderen Metalloxyden. Nr. 15134 von 1900.

Boult (Andreas), Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten. Nr. 15470 von 1900.

Stahlschmidt, Verfahren zur Darstellung von Eisensaccharatlösungen. Nr. 17953 von 1900.

Leuchs & Leuchs, Verfahren zur Herstellung von Milchglas und -Glasuren durch Titansäure-Zusatz. Nr. 18152 von 1900.

Brandenburg & Weyland, Verfahren zur Extraktion von Zinn aus Erzen oder Schlacken. Nr. 8376 von 1901.

Treisler, Verfahren zur Verhütung der Entwicklung von Fluorwasserstoff bei der Zersetzung von Phosphaten. Nr. 11919 von 1901.

Am 4. September 1901 (21. 9. 01):

Cowper-Coles, Apparat zum Gebrauche bei der Elektroplattierung von Metallen. Nr. 9731 von 1900.

British Thompson-Houston Co. Ld. (Steinmetz), Elektrischer Ofen. Nr. 15920 von 1900.

Sterne und Cowper-Coles, Verfahren zur Herstellung unveränderlicher Silberoberflächen. Nr. 17243 von 1900.

Shearer, Herstellung von Chromsäureverbindungen. Nr. 18218 von 1900.

Hatmaker (Hennig), Legierung und Verfahren zu ihrer Darstellung. Nr. 19316 von 1900.

Bühne, Verfahren zum Pulverisieren von Metallen. Nr. 21357 von 1900.

Peto (Gouin), Akkumulator. Nr. 12954 von 1901.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

W. Schuen in Aachen, Templergraben 18. Preisliste über **elektrische Oefen** für den Laboratoriumsgebrauch. Die Firma liefert Oefen für Lichtbogen- und Widerstandserhitzung, sowie für feuerflüssige Erhitzung (z. B. Aluminiumdarstellung u. s. w.) in den Formen, wie sie sich im elektrometallurgischen Institut der Technischen Hochschule zu Aachen bewährt haben. Die Firma kann aus Erfahrung des Referenten sowohl für diese Oefen, wie für Anfertigung von elektrometallurgischen Apparaten nach Zeichnung durchaus empfohlen werden.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin sandte uns einen Abdruck eines von G. Benischke vor dem Elektrotechnischen Verein gehaltenen Vortrages über **Schutzvorrichtungen gegen schädliche Ueberspannungen,** welche die A. E. G. liefert.

Schleicher & Schüll in Düren sandten uns einen Prospekt ihrer **Filtrierpapier**-Neuheiten.

Viele unserer Leser dürften sich für folgende uns zugegangene Mitteilung interessieren: **Die neue Untergrundbahn in New York. Das elektrische System.** Angesichts der Frage, welches System für die Londoner Untergrundbahn das geeignetste sei, dürfte es interessant sein, zu erfahren, in welcher Weise New York sein letztes Problem auf dem Gebiete der elektrischen Untergrundbahnen zu lösen im Begriffe steht.

Die Tunnelarbeiten für die New York Rapid Transit Railway, die Untergrundbahn von New York, schreiten schnell vorwärts. Die Gesamtlänge der Linie wird 34 km betragen, mit insgesamt 48 Stationen.

Die Aufträge auf die Maschinen von ungeheurer Leistung, welche für den Bahnbetrieb erforderlich sind, sind jetzt von der Gesellschaft vergeben worden. Der letzte derartige Auftrag ist der für die elektrische Kraftanlage, deren Ausführung der Westinghouse Elektricitäts-Gesellschaft übertragen worden ist. Die „erste“ Anlage, bestehend aus Stromerzeugern, Erregermaschinen, rotierenden Umformern und Transformatoren, wird einen Wert von nahezu 5 Millionen Mk. repräsentieren, und die gesamte Leistung der Anlage wird etwa 150000 PS betragen. Obgleich die für den Bahnbetrieb erforderliche Kraft durch mehrphasige Wechselstrommaschinen erzeugt wird, wird doch für den eigentlichen Betrieb kein Drehstrom- oder anderes Wechselstromsystem verwandt werden. Der Wechselstrom wird zur Speisung der Bahnstromkreise in Gleichstrom umgewandelt, und die Züge werden mit dem normalen Gleichstrom-Dreischienensystem betrieben werden.

NEUE BÜCHER.

Chemische Zeitschrift, Centralblatt für die Fortschritte der gesamten Chemie. Herausgegeben von Professor Dr. F. B. Ahrens. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. Erscheint monatlich zweimal, je zwei bis drei Bogen. Preis 5 Mk. pro Quartal.

Zur diesjährigen Naturforscher-Versammlung, dem Geburtsfest sehr vieler Zeitschriften, hat neben einigen anderen, die für uns weniger in Betracht kommen, die neue Chemische Zeitschrift zum erstenmal das Licht der Welt erblickt. Nach dem ersten Hefte den Wert und die Zukunft einer solchen Zeitschrift zu beurteilen, ist ein missliches Ding. Das Bewusstsein für die von dem neuen Herausgeber und Verleger lebhaft empfundene Lücke der Litteratur dürfte zwar vielfach erst geweckt werden müssen, doch das Gute bricht sich Bahn, auch wenn es keine Lücke findet. Der zu Grunde liegende Plan, in zusammenfassenden Referaten dem Spezialisten auf einem Gebiete die Fortschritte der fremden Gebiete der Chemie ohne den Ballast nebensächlicher Einzelheiten darzubieten, ist sicherlich ein dankenswertes Unternehmen, und wenn die künftigen Nummern an Gediegenheit der vorliegenden ersten gleichen, die naturgemäss mit besonderer Liebe hergestellt ist, so darf man das neue Unternehmen wohl willkommen heissen. Die Zeitschrift beginnt mit einer Reihe von Artikeln, die den Stand der Chemie am Beginn des neuen Jahrhunderts darstellen. Werner behandelt die theoretischen Bestrebungen auf organischem Gebiete, Bodländer die physikalische Chemie, Cohen die Thermochemie, Medicus die chemische und chemisch-technische Analyse, Pfeiffer die Agrikulturchemie, Rauter die chemische Grossindustrie und anorganischen Präparate; eine Patentübersicht, Aktuelles aus Wissenschaft und Technik, Hochschulnachrichten u. s. w. vervollständigen die erste Nummer.

R. A.

PERSONAL-NOTIZEN.

Breslau. Der Privatdozent der Mathematik Dr. Neumann-Halle ist zum a. o. Professor für Physik als Nachfolger von Prof. Heydweiller ernannt.

Charlottenburg. Privatdozent Prof. Erdmann-Halle ist als Nachfolger Rüdorffs zum etatsmässigen Professor der anorganischen Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Göttingen. Der Dozent am Physikalischen Verein zu Frankfurt a. M., Privatdozent Dr. Simon, ist als a. o. Professor für Physik und Elektrotechnik in Nachfolge von Prof. Des Coudres berufen worden. — Der Astronom Prof. Max Wolf-Heidelberg hat einen Ruf als Nachfolger des verstorbenen Prof. Schur abgelehnt.

Hannover. a. o. Prof. Precht-Heidelberg ist für den verstorbenen Prof. Wiedeburg als Dozent an die Technische Hochschule berufen worden.

Innsbruck. Der Professor der Physik Klemenčič ist am 6. September im Alter von 48 Jahren verstorben.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 818. Elektrochemische Plattieranstalt J. Gasterstaedt, Wien VII, Zieglergasse 69.

„ 819. Schenck, Rudolf, Dr., Privatdozent, Marburg, Renthof 23.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 7. November einschliesslich) zu erheben.

Nr. 759. Glaessner, Arthur, dipl. Chemiker, Assistent an der k. k. Deutschen Techn. Hochschule, Prag I, Hussgasse; durch L. Storch.

„ 760. Russ, Franz, Chemiker, k. k. Deutsche Techn. Hochschule, Prag I, Hussgasse; durch L. Storch.

„ 761. Bernouilli, Aug., cand. phys., Basel, Leimenstrasse 78; durch Jos. Siegrist.

Adressenänderungen.

Nr. 673. Pemsel, jetzt: Zürich, Schönberggasse 2, I.

„ 706. Möller, jetzt: Bernburg a. S., Fischers Restaurant, Franzstrasse.

Ausgetreten.

Nr. 36. Hofmann.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 70. | 31. Oktober 1901. | VII. Jahrgang.

REPERTORIUM.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Ueber die Aenderung der freien Energie bei der Bildung einiger schwerlöslicher Metallsalze. A. Klein. Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 361—371 (1901). Verf. liefert einen Beitrag zu einer der derzeit wichtigsten Aufgaben, nämlich der Aufstellung einer möglichst vollständigen Tabelle über die freien Energieen chemischer Reaktionen. Es wurden die elektromotorischen Kräfte einiger Ketten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, daraus nach der bekannten Gibbs-Helmholtzschen Formel

$$\pi = \frac{Q}{n \cdot 23079} + T \frac{d\pi}{dT}$$

die Wärmetönung Q berechnet (π Potentialdifferenz, T absolute Temperatur, n Wertigkeit der Reaktion) und die Q-Werte mit den thermochemisch gefundenen Werten verglichen. Auf Reinheit der Reagentien wurde grosse Sorgfalt verwendet (die Verunreinigungen verrieten sich dadurch, dass die Elemente auch nach längerer Zeit keine konstanten Werte annahmen), als Elektroden dienten Bleiamalgam (1 bis 2 %), Kupferamalgam (3 %), resp. elektrolytisch versilberte Silberplättchen. Als Lösungsmittel für die Elektrolyte diente normale KNO_3-Lösung, in welcher die Salze zu $^1/_{100}$ n.-Lösungen gelöst wurden. Die Temperatur konnte innerhalb einiger hundertstel Grade mehrere Tage konstant gehalten werden. Als Genauigkeitsgrad der E.M.K.-Bestimmungen giebt Verf. $\pm$ 0,0002 Volt an, des Temperaturkoëffizienten $\pm$ 0,00001 Volt. Die Tabelle auf S. 964 ist nach dem Muster der Tabelle der bekannten Arbeit von Bugarszky (diese Zeitschrift **4**, 96 [1897]) zusammengestellt. Der Strom in den Ketten geht von rechts nach links, Kette 6 unter 8° von links nach rechts, über 8° von rechts nach links. Kette 9 und 10 enthält berechnete Werte. Die Werte von π, $T\frac{d\pi}{dT}$ und G beziehen sich auf 18,5°.

Die Uebereinstimmung zwischen der berechneten Gesamtenergie und den thermochemischen Daten ist bei den Bleisalzen sehr mangelhaft, wahrscheinlich sind hier letztere falsch, worauf schon Ostwald aufmerksam gemacht hat. Verf. glaubt nicht, dass der Verlauf der Reaktion ein anderer ist, als in der Tabelle angegeben, z. B. etwa Doppelsalzbildung. Die Uebereinstimmung bei den Cu- und Ag-Salzen ist recht gut. Besonders interessant sind die dem Berthelotschen Prinzip widersprechenden endothermen Reaktionen

$$PbCl_2 + K_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,KCl,$$
$$PbBr_2 + K_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,KBr,$$

sowie die unter 8° endotherme, über 8° exotherme Reaktion

$$PbJ_2 + K_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,KJ;$$

hier ist bei 8° die E. M. K. der entsprechenden Kette = Null, also F = Null und $-T\frac{d\pi}{dT} = Q$.

H. D.

ANALYSE.

Die elektrolytische Trennung von Quecksilber von Kupfer. C. Roscoe Spare und E. F. Smith. Journ. of the Amer. chem. Soc. **23**, 579—582 (1901). Die gelegentlich von andern Forschern, besonders Goecke (vergl. diese Zeitschrift **7**, 487), gefundenen Schwierigkeiten für die Trennung der beiden Metalle in Cyankalilösung werden von den Verfassern geleugnet. Auch ist die Zeitdauer der Analyse nicht sehr gross (3 bis 4 Stunden). Von den Beleganalysen sei folgendes erwähnt:

Angewandt			Verdünnung	Amp/qcm	Volt	Gefunden (Durchschnitt)
Hg	Cu	KCN				Hg
0,1211	0,1520	2,5	125	0,00012	1,2	0,1208
				bis	bis	0,1211
				0,0004	1,9	0,1211
0,1211	0,3040	3,5	125	0,00012	1,2	0,1202
				bis	bis	0,1205
				0,00024	1,5	0,1210
0,0453	0,3040	3,5	125	0,0001	1,1	0,0453
				bis	bis	0,0455
				0,00024	1,5	0,0449
0,0453	0,5115	6,0	135	0,0001	1,1	0,0453
				bis	bis	0,0447
				0,00024	1,5	0,0454
0,1211	0,0483	2,3	125	0,00004		0,1210
				bis		0,1213
				0,00024	1,5	0,1205

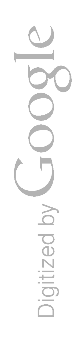
Aehnlich gut war das Resultat bei einer Trennung von Quecksilber mit Kupfer und Cadmium, sowie mit Kupfer, Cadmium und Zink. Verfasser wenden sich auch gegen die Angaben Goeckes über die Mitausfällung von Kohle, Phosphor u. s. w., die zum Teil durchaus nichts Neues böten (im Falle des Eisens), zum Teil unrichtig seien.

H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Darstellung von reinem Ceriumoxyd. J. Sterba. Comptes rendus **133**, 221—223 (1901).

	Zusammensetzung der Kette	Reaktion in der Kette	Elektromotorische Kraft in Volt π	Temperaturkoëffizient der E. M. K. $\frac{d\pi}{dT}$	Aenderung der freien Energie $F = n \cdot 23079 \cdot \pi$	Aenderung der gebundenen Energie $G = -23079 \cdot T \frac{d\pi}{dT}$	Aenderung der Gesamtenergie $F+G$	Wärmetönung der Reaktion in Grammkalorien Q
1	$Pb \mid \underbrace{PbCl_2 - 0{,}01\,n.\,KCl}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,KBr - PbBr}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Pb$	$PbCl_2$ (fest) + $2\,KBr$ (gel.) = $PbBr_2$ (fest) + $2\,KCl$ (gel.)	0,0081 Volt bei — 0,1° 0,0062 „ „ + 23,1° 0,0045 „ „ + 39,5°	-- 0,000093	304,6	1251,3	1555,9	3560
2	$Pb \mid \underbrace{PbBr_2 - 0{,}01\,n.\,KBr}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,KJ - PbJ_2}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Pb$	$PbBr_2$ (fest) + $2\,KJ$ (gel.) = PbJ_2 (fest) + $2\,KBr$ (gel.)	0,0473 Volt bei 0,0° 0,0384 „ „ 25,2° 0,0345 „ „ 39,5°	— 0,000313	1869,1	4211,4	6080,5	5770
3	$Pb \mid \underbrace{PbCl_2 - 0{,}01\,n.\,KCl}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,KJ - PbJ_2}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Pb$	$PbCl_2$ (fest) + $2\,KJ$ (gel.) = PbJ_2 (fest) + $2\,KCl$ (gel.)	0,0549 Volt bei — 0,1° 0,0449 „ „ + 23,1° 0,0388 „ „ + 39,5°	— 0,000402	2155,6	5409,0	7564,6	9330
4	$Pb \mid \underbrace{PbCl_2 - 0{,}01\,n.\,KCl}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,K_2SO_4 - PbSO_4}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Pb$	$PbCl_2$ (fest) + K_2SO_4 (gel.) = $PbSO_4$ (fest) + $2\,KCl$ (gel.)	0,0502 Volt bei — 0,1° 0,0529 „ „ + 23,1° 0,0553 „ „ + 39,7°	+ 0,000130	2418,7	— 1749,2	669,5	—2480
5	$Pb \mid \underbrace{PbBr_2 - 0{,}01\,n.\,KBr}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,K_2SO_4 - PbSO_4}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Pb$	$PbBr_2$ (fest) + K_2SO_4 (gel.) = $PbSO_4$ (fest) + $2\,KBr$ (gel.)	0,0426 Volt bei — 0,1° 0,0465 „ „ + 23,1° 0,0503 „ „ + 39,7°	+ 0,000199	2095,6	— 2675,6	— 580,0	—6040
6	$Pb \mid \underbrace{PbJ_2 - 0{,}01\,n.\,KJ}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,K_2SO_4 - PbSO_4}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Pb$	PbJ_2 (fest) + K_2SO_4 (gel.) = $PbSO_4$ (fest) + $2\,KJ$ (gel.), resp. umgekehrt	—0,0046 V. bei — 0,2° +0,0084 „ „ + 23,1° +0,0162 „ „ + 39,7°	+ 0,000514	281,6	— 6916,0	— 6624,4	— 11810
7	$Cu \mid \underbrace{CuBr - 0{,}01\,n.\,KBr}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,KJ - CuJ}_{1{,}0\,n.\,KNO^3} \mid Cu$	$CuBr$ (fest) + KJ (gel.) = CuJ (fest) + KBr (gel.)	0,2096 Volt bei — 0,2° 0,2041 „ „ + 23,1° 0,1979 „ „ + 39,7°	— 0,000305	4744,4	2051,9	6796,3	6495
8	$Ag \mid \underbrace{AgCl - 0{,}01\,n.\,KCl}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,KBr - AgBr}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Ag$	$AgCl$ (fest) + KBr (gel.) = $AgBr$ (fest) + KCl (gel.)	0,1572 Volt bei — 0,1° 0,1514 „ „ + 23,1° 0,1477 „ „ + 39,7°	— 0,000241	3467,3	1524,6	4991,9	4260
9	$Ag \mid \underbrace{AgBr - 0{,}01\,n.\,KBr}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,KJ - AgJ}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Ag$	$AgBr$ (fest) + KJ (gel.) = AgJ (fest) + KBr (gel.)	0,2141 Volt bei 16°	— 0,00013	4954,2	874,6	5819,8	6310
10	$Ag \mid \underbrace{AgCl - 0{,}01\,n.\,KCl}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid 1{,}0\,n.\,KNO_3 \mid \underbrace{0{,}01\,n.\,KJ - AgJ}_{1{,}0\,n.\,KNO_3} \mid Ag$	$AgCl$ (fest) + KJ (gel.) = AgJ (fest) + KCl (gel.)	0,3727 Volt bei 15°	— 0,00014	8609,6	941,9	9651,5	10570



Verfasser hat die Methode von Wirouboff und Verneuil modifiziert, indem er die Elektrolyse zur Oxydation des Cerinitrates hinzuzog. Er erreicht in verhältnismässig kurzer Zeit völlige Entfernung der andern Erden. Die Elektrolyse hat bei der Methode den Zweck, das Ceronitrat zu Cerinitrat zu oxydieren. Das Ceroxyd behält leicht eine bräunliche Farbe, wenn es vor dem Brennen nicht stickstofffrei gemacht wird, durch Elimination des Stickstoffes wird es jedoch weiss wie Schnee. Wasserstoff vermag Ceroxyd nur unvollkommen zu reduzieren unter Bildung von Ce_2O_3, Zink reduziert auch das Oxyd CeO_2 (?).

H. D.

DIE 73. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE ZU HAMBURG.

(Fortsetzung.)

Wohlwill-Hamburg

führte in Wort und Demonstration eigentümliche Beobachtungen über Metallanoden, namentlich von Gold, Silber und Kupfer, vor, die bei der Elektrolyse stark und unregelmässig angegriffen werden, so dass sie vorzeitig zerfallen. Die interessanten Erscheinungen und ihre theoretische Erklärung sollen demnächst in diesen Blättern in extenso veröffentlicht werden.

A. Coehn-Göttingen:

Das Entladungspotential metallischer Ionen kann dadurch herabgedrückt werden, dass das sich entladende Metall mit demjenigen der Kathode eine Legierung bildet. Das Phänomen ist mit Sicherheit nachweisbar, auch wenn es sich bei Kathode und Kation um feste Metalle handelt. Bei Quecksilberkathoden, deren flüssiger Zustand die Diffusion von der Oberfläche in das Innere erleichtert, tritt die Erscheinung besonders deutlich zu Tage. Die Tendenz der verschiedenen Metalle zur Amalgambildung entspricht der Erniedrigung, welche ihr Entladungspotential an einer Quecksilberkathode erfährt. Es ergab sich dafür die Reihe: Zink, Kadmium, Silber, Kupfer, Eisen.

Wurde Wasserstoff als Kation verwendet und auf seine Fähigkeit untersucht, Legierungen mit den Kathodenmetallen zu bilden, so ergab sich, dass das Entladungspotential nur am Palladium unter den Punkt der reversiblen Abscheidung herabrückt, so dass sich nur mit diesem Metall die Bildung einer Legierung ankündigt. An den anderen Kathoden fordert der Wasserstoff zur Entladung im Gegenteil eine für jedes Metall bestimmte Ueberspannung. Deren Grössen wurden gemessen, der Reihenfolge nach übereinstimmend, den Zahlenwerten nach aber, wie zu erwarten, kleiner gefunden, als die von Caspari ermittelten Werte für die Bildung gasförmigen Wasserstoffs.

Aus der Untersuchung der Zersetzungskurven von Kalilauge an verschiedenen Kathoden, insbesondere an einer Quecksilberelektrode, wurde geschlossen, dass der zweite kathodische Zersetzungspunkt einem Kaliumwasserstoff-Ion angehört, dem wahrscheinlich die Formel KH_2 zuzuschreiben ist. Das Verhalten des Ammoniums entspricht vollkommen demjenigen der Alkalimetalle und führt zur Widerlegung eines noch bestehenden Einwandes gegen die metallische Natur des Ammoniums.

Arndt-Berlin:

Die primitiven Versuche von Angeli und Boeris über die Geschwindigkeit, mit der sich eine wässerige Ammoniumnitritlösung beim Erwärmen in Stickstoff und Wasser zersetzt, werden erweitert und zum Teil berichtigt. Eine Temperaturzunahme von 10° verdreifacht die Reaktionsgeschwindigkeit; anderseits nimmt diese etwas rascher zu als die Konzentration des Ammoniumnitrits. Ammoniumsulfat-, bezw. Natriumnitritzusatz erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, Zusätze von KCl, KNO_3, K_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_4$ erniedrigen sie, und zwar teilweise bedeutend. Ein sehr geringer Ammoniakzusatz erniedrigt, sehr kleiner Säurezusatz erhöht ausserordentlich die Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser „katalytische" Einfluss erklärt sich dadurch, dass die Zersetzung des Ammoniumnitrits auf einer Oxydation durch freie salpetrige Säure beruht, welche durch hydrolytische Dissociation des Salzes entstanden ist. Aus der Wirkung gemessener Säure-, bezw. Ammoniakmengen auf die Stickstoffentwicklung wird der Grad der hydrolytischen Dissociation berechnet.

Zum Schlusse legt der Redner kurz seine Ansicht über das Wesen vieler sogen. „katalytischer" Vorgänge dar: Der „Katalysator" beschleunigt nicht eine Reaktion zwischen zwei anderen Substanzen, sondern er ist, bezw. durch ihn entsteht (durch chemische Umsetzung) einer der aufeinander reagierenden Bestandteile und ergänzt sich aus der angeblich „katalytisch" beeinflussten Substanz während der Reaktion unter günstigen Bedingungen wie aus einem Reservoir immer wieder von neuem. Dass schon sehr kleine Konzentration des „Katalysators" grosse Wirkung ausübt, beruht darauf, dass die eine der wirklich reagierenden Substanzen nur in sehr geringer Konzentration vorhanden ist.

Wegscheider-Wien

besprach einige Beziehungen, welche die Geschwindigkeitskonstanten reciproker Reaktionen aus thermodynamischen Gründen aufweisen müssen.

Meyerhoffer-Berlin

behandelte vom phasentheoretischen Standpunkt die Gleichgewichte zwischen Kalium- und Baryum-Sulfat und -Karbonat und zeigte, dass dieser Fall von Guldberg und Waage nicht ganz richtig theoretisch behandelt worden ist, sondern dass ihre experimentellen

Ergebnisse den Forderungen der Phasentheorie besser entsprechen, als ihren Annahmen.

Zsigmondy-Jena:

Kolloïdale Goldlösung lässt durch Elektrolytzusatz ihr Gold nicht fallen und koagulieren, wenn man vorher Spuren von Gelatine zusetzt; auch die von der Feinheit der Verteilung des Goldes abhängige Farbe der Lösung ändert sich dann nicht. Die Kolloïde lassen sich nach ihrer Wirksamkeit, die Goldkoagulation zu verhindern, in Klassen einteilen. Als Goldzahl eines Kolloïds wird diejenige Anzahl Milligramm desselben bezeichnet, die den Farbumschlag von 10 ccm einer 0,005 bis 0,006 prozentigen Goldlösung bei Zusatz von 1 ccm 10 prozentiger *NaCl*-Lösung eben nicht mehr verhindert; so ergeben sich z. B.:

I. Wirksamste Kolloïde.
(Goldzahl 0,005 bis 0,1.)

Gelatine, russ. Knochenleim	0,005 bis 0,01,
Hausenblase	0,01 bis 0,02,
Caseïn, Heterofibrinose	0,01,
Glykoproteïd	0,05 bis 0,1.

II. Weniger wirksame Kolloïde.
(Goldzahl 0,1 bis 1.)

Gummi arabikum	0,1 bis 0,4,
Albumin	0,1 bis 0,25,
oleïnsaures Natrium	0,4 bis 1.

III. Wenig wirksame Kolloïde.
(Goldzahl 1 bis 500.)

Dextrin	5 bis 40,
Weizenstärke	ca. 4,5,
Kartoffelstärke	„ 2,5,
Tragant	„ 2.

IV. Unwirksame Kolloïde.
Kieselsäure,
altes Zinnoxyd.

Gegen andere Fällungsmittel als *NaCl* ändert sich die Wirksamkeit, sie ist also nicht allein von der Natur des Kolloïds abhängig.

Wagner-Leipzig:

Der Wunsch nach einheitlichen Titersubstanzen besteht schon seit längerer Zeit, die Frage wird voraussichtlich 1903 auf dem Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Berlin behandelt werden. Vortragender wünscht vorher eine Aussprache über diesen Punkt auf der Naturforscherversammlung und bezeichnet als besonders wichtig die Aufstellung allgemeiner Prüfungsvorschriften für Titersubstanzen, wofür er die Grundzüge entwickelt. Erst auf derartiger Grundlage können einzelne Titersubstanzen empfohlen werden. Die vom Vortragenden gegebene Anregung soll auf Wunsch der Abteilung für angewandte Chemie im nächsten Jahre durch ihn weiter verfolgt werden. Es ist beabsichtigt, die Abteilungen für Chemie und Pharmacie zur Mitarbeit heranzuziehen, damit vor dem Berliner Kongress die Frage möglichst vielseitig durchgesprochen ist.

Sitzungen der physikalischen Abteilungen.

Pulfrich-Jena

hielt einen Vortrag über einen für astronomische und andere Zwecke bestimmten stereoskopischen Komparator. Ohne auf die Beschreibung des fein konstruierten Apparates aus der berühmten Zeissschen Werkstätte näher einzugehen, sei hier nur erwähnt, dass derselbe dazu dient, Entfernungen zu messen, die für unsere bisherigen Hilfsmittel, ja selbst für unsere Anschauungen fast völlig unzugänglich sind, so z. B. die Entfernungen der Planeten und sogar der näheren Fixsterne. Das Prinzip der Messung ist dasselbe, welches dem stereoskopischen Entfernungsmesser zu Grunde liegt, nur handelt es sich in den erwähnten Fällen darum, die Orte, von denen aus das zu messende Objekt betrachtet oder photographiert wird, entsprechend weit auseinander zu rücken. Dies geschieht dadurch, dass man die Wege als Vergleichsbasis benutzt, welche die Erde im Weltenraum während bekannter Zwischenräume zurücklegt. So waren Aufnahmen des Saturns am Sternhimmel ausgestellt, welche an zwei aufeinander folgenden Nächten gemacht waren, und die man beim Betrachten im Komparator vollkommen so sah, als wenn der Planet frei im Raume mit seinen Monden schwebte in einer Ebene, die weit vor der der Fixsterne lag. Die Berechnung des Vortragenden zeigte auch, ebenso wie Messungen an Aufnahmen, die er mit Professor Wolf-Heidelberg gemacht hatte, dass man unter Benutzung von Sternaufnahmen, die im Zwischenraum von einem halben Jahre gemacht waren, d. h. von Orten aus, die um den Erdbahndurchmesser voneinander entfernt sind, die nächst gelegenen Fixsterne sich stereoskopisch aus dem Hintergrunde abheben sieht.

Von grossem Interesse waren die Vorführungen, die

Simon-Göttingen

zur Demonstration seiner Flammentelephonie machte. Auf dem Dache eines Gebäudes, das etwa 1 km vom physikalischen Laboratorium entfernt war, befand sich ein Schuckertscher Scheinwerfer, dessen Bogenlampe durch die bekannte Ueberlagerung von Telephonströmen in dem Tempo der akustischen Schwingungen oscillierte. Das Licht des Scheinwerfers wurde auf dem Dache des physikalischen Institutes durch einen Hohlspiegel aufgefangen, in dessen Brennpunkte eine Selenzelle sich befand, und durch die ein Telephonstromkreis geschlossen war. Mit vollkommenster Deutlichkeit gab hier das Telephon die natürlich unsichtbar schnellen Oscillationen des Scheinwerferlichtes wieder, so dass hierdurch eine Schallübertragung, und zwar unter vollkommener Wahrung der Klangfarbe, durch alleinige Vermittlung des Lichtstrahls, also ohne Draht, ganz analog den elektrischen Oscillationen der drahtlosen Telegraphie, auf 1 km ausgeführt war.

In seinem darauf folgenden Vortrage zeigte der Redner zunächst an Versuchen die von ihm entdeckten Erscheinungen des sprechenden und des lauschenden Flammenbogens. Der letztere übersetzt die auf ihn treffenden Schallwellen mittels einer Induktionsspule im Lampenstromkreise in Schallwellen durch einen sekun-



dären Telephonstromkreis. Durch Erzeugung stehender Wellen mit Hilfe paralleler Selbstinduktion und Kapazitäten nach Duddell erhält man tönende Flammen, die zur Erzeugung von Wechselströmen hoher Frequenz aus dem Gleichstrom dienen könnten und vielleicht zum Ersatz des Righischen Senders in der drahtlosen Telegraphie von grossem Vorteil sind, da diese Wechselströme dauernd angeblasenen Orgelpfeifen vergleichbar sind, indem sie statt der abklingenden Wellen stehende von grosser Intensität repräsentieren.

Braun-Strassburg:
Ueber elektrische Wellentelegraphie.

Der Vorzug des Braunschen Systems vor dem Marconischen ist die Benutzung stehender Wellen auf den Senderdraht statt der abklingenden Impulse des letzteren Systems, ein Unterschied, der durch das periodische, resp. gleichmässige Aufleuchten Geisslerscher Röhren demonstriert wurde. Ebenso gelingt es, dem Empfänger auf bestimmte Wellenresonanzen abzustimmen und dadurch bestimmte, für fremde Wellenzüge unempfindliche telegraphische Verbindungen herzustellen. So ist Cuxhafen mit dem 65 km entfernten Helgoland völlig tadellos verbunden.

Blochmann-Kiel

trug die Ansicht vor, dass die Vermittlung der elektrischen Wellen beim Telegraphieren durch Schwankungen der Potentialniveauflächen geschehe, da die Uebertragung über das Wasser viel leichter als über die Erde erfolgt, wo die Niveauflächen der gekrümmten Oberfläche entsprechend unregelmässig geformt sind. Im selben Sinne scheint der Umstand zu sprechen, dass die Empfängerdrähte auf hohen Bergen nicht der Höhe entsprechend verkürzt werden dürfen, da die Potentialfläche über den Berg ausgebaucht ist.

In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, dass diese Erscheinungen mindestens zum Teil auf Beugung der Wellen beruhen können.

Goldstein-Berlin:
Ueber die durch Strahlungen erzeugten Nachfarben von Salzen.

Zahlreiche farblose Salze, namentlich der Alkalien, nehmen nach vorgängigem Schmelzen unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen oder ultraviolettem Licht lebhafte Färbungen an, die im Tageslicht schneller oder langsamer wieder verschwinden. Die Färbungen kommen den ganz reinen Salzen nicht zu, sondern beruhen auf geringen Beimengungen anderer Verbindungen (Haloïd- oder Oxysalze). Schon $^1/_{25000}$ Kaliumcarbonat erzeugt eine grüne Färbung von Kaliumsulfat, Spuren von Phosphat bedingen rötliche Färbung des K_2SO_4 u. s. w. Kathoden- und Radiumstrahlen können daher als Hilfsmittel der Analyse zur Entdeckung kleiner Verunreinigungen dienen, die durch die üblichen Reaktionen nicht mehr nachweisbar sind. Vortragender vermutet, dass der Effekt des Schmelzens auf der Bildung von Lösungen beruhe und dass der dissociierte Bruchteil des gelösten Zusatzes Träger der Färbung sei.

Kahlbaum-Basel:
Ueber destillierte Metalle.

Um den Verlauf der Destillation verfolgen zu können, beleuchtet Verf. die verwandten Porzellanröhren mit Röntgenstrahlen und photographiert dieselben in verschiedenen Versuchsstadien. Eine Reihe von Bestimmungen des spezifischen Gewichtes von Kupfersorten ergab Zahlen, die innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken. Durch Anwendung hohen Druckes (bis 20000 Atm.) gelang es, die Dichte der Kupfersorten einem Grenzwert zu nähern, dazu verwandte Proben glatt polierten Metalles veränderten vollständig ihr Aussehen, indem sie eine ganz unregelmässige Oberflächenstruktur erhielten. Bei der Destillation liefert Kupfer Krystalle, die unter dem Mikroskope leicht erkennbar sind. Bei der Tellurdestillation verschwanden erst 25, nachher noch 21 fremde Spektral-Linien.

Englisch-Stuttgart:
Die Periodizität der Solarisation.

Die Abhängigkeit der Dichte der Silberschicht einer photographischen Platte von der Exposition repräsentiert eine Kurve, deren Abscisse der Logarithmus der Exposition, deren Ordinate die Dichte der Silberschicht ist. Die Kurve besteht aus einem Teile, der anfangs konvex gegen die Abscissenaxe ist, dann in ein flaches Maximum übergeht, um zuletzt konkav sich wieder der Abscissenaxe zu nähern. Der erste Teil der Kurve entspricht der Unterexposition, der zweite der normalen Exposition und der letzte der Solarisation. Es fand sich, dass dieser letzte Teil der Kurve nicht gleichmässig verläuft, sondern deutlich bemerkbare Schwankungen ausführt, die eine regelmässige Periode zeigen und hellen und dunklen Streifen auf der Platte entsprechen. Zum Schlusse ging Redner noch auf die sogen. schwarzen Blitze ein, die vielleicht dadurch zu stande kämen, dass der Hauptast des Blitzes gerade in ein Maximum einer solchen kleinen Periode, der schwarze Seitenast in ein sekundäres Minimum einer solchen kleinen Periode hineinfiele.

Hesekiel-Berlin:
Neuartige Photographieen in natürlichen Farben

werden hergestellt mittels einer Schiebekassette mit verschiebbaren farbigen Lichtfilterscheiben, die an jeder beliebigen Kamera angebracht werden kann. Mit ihrer Hilfe macht man drei verschiedene Aufnahmen, die nachher auf Glas, bezw. Celluloïd kopiert und in einem Farbbade gefärbt werden. Legt man nun die so entstandenen gelben, roten und blauen Teilbilder aufeinander, so ergeben sie ein naturgetreues Farbenbild. Es wurde eine grosse Anzahl von Bildern, die mit dieser Kassette gemacht waren, zum grossen Teil projiziert, zum Teil durch das Stereoskop vorgeführt. Obwohl das Prinzip nichts als der bekannte Dreifarbendruck ist, fanden die Resultate der Methode grossen Beifall.

Grunmach-Berlin:
Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Luft.

Der Vortragende hat die von ihm zu einer Präzisionsmethode ausgebildete Thomson-Matthiessensche



Kapillarwellenmethode, mittels welcher er früher bereits die Kapillarkonstanten von verflüssigter schwefliger Säure, von sogen. Pictetscher Flüssigkeit, von verflüssigtem Ammoniak und von verflüssigtem Chlor bestimmt hat, zur Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Luft angewandt. Da flüssige Luft sich in ihrer chemischen Zusammensetzung mit der Zeit stark ändert, und zwar bei offenem Stehen immer sauerstoffreicher wird, so wurde, um einen etwaigen Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Oberflächenspannung festzustellen, mit flüssiger Luft von verschiedenem Sauerstoffgehalt gearbeitet und letzterer bei jeder Beobachtungsreihe auf gasanalytischem Wege bestimmt. Ausserdem werden Dichtebestimmungen flüssiger Luft bei verschiedenem Sauerstoffgehalt mittels der Mohrschen Wage ausgeführt. Es ergab sich, dass die spezifische Kohäsion der flüssigen Luft bei der Temperatur — 190,3° C. innerhalb der beobachteten Grenzen (49,9% bis 76,7% Sauerstoff) unabhängig von deren Sauerstoffgehalt ist und im Mittel den Wert 23,2 besitzt, und dass demgemäss die Oberflächenspannung mit wachsendem Sauerstoffgehalt (infolge der grösseren Dichte) zunimmt, und zwar von 11,61 bis zu 12,63 Dynen/cm.

Grunmach-Berlin: Ueber die Volumänderung des Quecksilbers beim Schmelzen und die thermische Ausdehnung des starren Quecksilbers.

Der Vortragende verglich zunächst ein mit Alkohol gefülltes Thermometer A, dessen Kapillare genau kalibriert und mit einer arbiträren Skala versehen war, mit einem Hauptnormal-Alkoholthermometer N in zahlreichen Vergleichsreihen innerhalb des Temperaturintervalls von — 78,2 bis 0° C. Es ergab sich, dass einem Grad C. in dem Temperaturintervall:

— 78,2 bis — 38,5 entsprachen 1,9321 Partes von A,
— 38,5 „ — 33,7 „ 1,9160 „ „ „
— 33,7 „ 0 „ 1,8998 „ „ „

Hierauf wurde dasselbe Thermometer A genau zur Hälfte mit reinem, destillierten Quecksilber und zur anderen Hälfte mit Alkohol gefüllt und in demselben Temperaturintervall von — 78,2 bis 0 mit dem Hauptnormal-Alkoholthermometer N verglichen. Nunmehr ergab sich, dass einem Grad C. in dem Temperaturintervall:

— 78,2 bis — 38,5 entsprachen 1,0527 Partes des (1/2 Alk. + 1/2 Hg)-Thermometers,

— 38,5 bis — 33,7 entsprachen 8,4375 Partes des (1/2 Alk. + 1/2 Hg)-Thermometers,

— 33,7 bis 0 entsprachen 1,0777 Partes des (1/2 Alk. + 1/2 Hg)-Thermometers.

Diese Zahlenwerte entsprechen der gemeinsamen Ausdehnung von Quecksilber und Alkohol. Zieht man von ihnen die halben Beträge der ersten Bestimmungsreihe ab, so erhält man die Ausdehnung für Quecksilber allein. Es berechnet sich, dass während des Schmelzprozesses die Ausdehnung 58,68 mal so gross ist, wie beim flüssigen Quecksilber, und dass die Ausdehnung des starren Quecksilbers abgerundet 2/3 von der des flüssigen ist. 1 ccm starres Quecksilber nimmt nach dem Schmelzen ein Volumen von 1,051 ccm ein, dehnt sich also während des Schmelzens um etwas mehr als 5% aus.

P. Bachmetjew-Sofia: Ueber die Unterkaltung der Flüssigkeiten.

An einer Reihe von Flüssigkeiten (Wasser, Benzol, p-Nitrotoluol und Insektensäfte) studierte der Redner die Abhängigkeit des Unterkaltungsgrades von der Abkühlungsgeschwindigkeit und kam zu dem Resultate, dass diese Abhängigkeit durch eine wellenförmige Kurve dargestellt wird; also es giebt gewisse Abkühlungsgeschwindigkeiten, bei welchen die betreffende Flüssigkeit ein gewisses Maximum, resp. Minimum des Unterkaltungsgrades erreicht. Interessant ist, dass, während bei einer bestimmten Abkühlungsgeschwindigkeit der Unterkaltungsgrad von Wasser ein Maximum erreicht, der Unterkaltungsgrad von Benzol unter denselben Umständen ein Minimum aufweist. Dasselbe Umwandeln von Extremen wird auch bei mehr und mehr in ihrer Entwicklung fortgeschrittenen Insekten (von Puppen bis zu Imagines) beobachtet.

Die Erscheinungen des Unterkaltens bei in $CaCl_2$-Lösungen schwimmenden p-Nitrotoluolkügelchen ergaben eine Methode zum Trennen von Substanzen, welche bei einer und derselben chemischen Zusammensetzung verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen, indem die am niedrigsten erstarrenden, ausgelesenen Tropfen immer grössere Unterkühlungen zulassen und frühestens bei dem Unterkühlungsgrad erstarren, dem sie entstammen[1]).

Näheres darüber ist nachzulesen in: Mém. de l'Acad. imp. des scien. de St. Petersbourg. VIII. Sér. Vol. X. Nr. 7, und im Buche des Redners: „Experimentelle entomologische Studien". I. Temperaturverhältnisse bei Insekten. Verlag von W. Engelmann, Leipzig 1901.

Dwelshauvers-Dery-Lüttich: Ueber kritische Daten.

Nach van der Waals Theorie sind die Erscheinungen in der Nähe des kritischen Punktes einfach und bestehen in der Wahrnehmung eines kritischen Druckes, einer kritischen Dichte, die oberhalb der kritischen Temperatur in der ganzen Masse konstant bleibt, während unterhalb zwei Dichten, resp. dem Gas und der Flüssigkeit, entsprechen.

Im physikalischen Institut der Universität Lüttich wurden von Prof. de Heen und dem Vortragenden mehrere Versuche angestellt, die zu der Annahme führten, dass die Homogenität einer über die kritische Temperatur erwärmten Flüssigkeit mehr als fraglich ist. Nimmt man z. B. eine Natterersche Röhre und erwärmt sie bis 35° C. — also über die kritische Temperatur

1) In der Diskussion führt Ostwald dies letztere auf weiter- und weitergehende Beseitigung von Staubteilchen zurück, die für Bildung des festen Körpers Centra bilden. Der Referent glaubt aber, dass Anhäufung von Unreinigkeiten die Erstarrungspunkte erniedrigen könnten, was an dem gleichen Gang der Schmelzpunkte geprüft werden müsste. R. A.

des Kohlendioxyds —, lässt man sie dann erkalten, so merkt man an der Stelle, wo der Meniskus verschwunden ist, eine dünne, neblige Schicht, während oberhalb und unterhalb kein Nebel gebildet wird. Ist aber die Röhre längere Zeit über die kritische Temperatur erwärmt worden, so ist die neblige Schicht viel dicker. Dasselbe Resultat erzielt man, wenn man die Temperatur bis 40° C. oder höher steigen lässt. Um aber den Nebel in der ganzen Röhre wahrzunehmen, muss man entweder die Temperatur sehr lange Zeit über die kritische Temperatur behalten, oder die Röhre schütteln.

Diese Thatsachen zeigen (was übrigens von Kamerlingh Onnes auf Unreinheit des CO_2 und andere Fehler geschoben wird), dass die Homogenität kaum an der kritischen Temperatur selbst zu erlangen ist, wenn man sie nicht willkürlich herbeiführt, und dass oberhalb der kritischen Temperatur zwei Substanzen koexistieren können: die eine oberhalb des verschwundenen Meniskus, die zweite unterhalb. An der Stelle des Meniskus selbst ist eine Mischungsschicht, die beim Erkalten den Nebel bildet.

Die Thatsache, dass sich die Mischungsschicht nur langsam nach oben und unten ausdehnt, zeigt, dass die Dichten der zwei Substanzen ziemlich verschieden sind. In anderen Versuchen stellte Prof. de Heen fest, dass die untere Substanz, die beim Erkalten gleich in Flüssigkeit übergeht und daher liquidogenisch genannt wird, die doppelte Dichte hat von der oberen Substanz, die wir aus ähnlichen Gründen gasogenisch nennen.

Nach diesen Versuchen scheint es, dass Druck und Temperatur nicht genügen, um die Dichte der Substanz in der Nähe der kritischen Temperatur zu bestimmen, und dass der frühere Aggregationszustand der betrachteten Materie hier bestimmend ist.

Also kann von einer kritischen Dichte keine Rede mehr sein; oberhalb wie unterhalb der kritischen Temperatur genügen die Ergebnisse der Theorie nicht, um die Eigenschaften der Materie festzustellen. Der Begriff des kritischen Punktes sollte ersetzt werden durch den einer kritischen Periode, die sich z. B. für Kohlensauerstoff auf mehr als 30° C. erstreckt. In dieser Periode hätte man zwei Grenzdichten zu betrachten, wovon die grössere der liquidogenischen, die kleinere der gasogenischen Substanz entspricht. Die jetzige Theorie ergiebt Resultate, die zwischen diesen Grenzdichten einen Mittelwert bilden.

Geitel-Wolfenbüttel: Ueber die durch atmosphärische Luft inducierte Radioaktivität.

Die Luft hat im normalen Zustande eine, wenn auch nur geringe Leitungsfähigkeit, also auch einen geringen Gehalt an freien Ionen, welche sich stets regenerieren. Es ist der normale Zustand der Luft qualitativ derselbe, wie der durch Becquerelstrahlen hervorgerufene, nur ist die Leitungsfähigkeit bedeutend geringer. Die geringste Spur radioaktiver Substanz genügt zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Rutherford, Dorn und die Curies haben die inducierte Strahlung nachgewiesen. Die Wände der Räume, in denen radioaktive Substanzen aufbewahrt waren, strahlen später noch einige Zeit lang Becquerelstrahlen aus. In hervorragender Weise hat sich das in den Laboratorien der Curies gezeigt. Wenn man daher die normale Leitfähigkeit der Luft untersuchen will, so muss man Räume benutzen, in denen sicher keine radioaktiven Substanzen aufbewahrt waren. Bei bewohnten Räumen kann das Thorium, das jetzt durch die Glühstrümpfe fast allerwärts vorhanden ist, geringe Radioaktivität hervorrufen. Auch ist es nicht ausgeschlossen, dass die Teile der benutzten Apparate, die in den Werkstätten, in denen Gasglühlicht brennt, angefertigt sind, geringe Radioaktivität zeigen. Nun hat die Luft abgeschlossener Räume die Eigenschaft, ihre Leitfähigkeit von selbst bis zu einem Grenzwerte zu steigern. Um den Einfluss radioaktiver Substanzen, speziell des Thorerdestaubes, auszuschliessen, hat Redner im Verein mit Elster im April, also zu einer Zeit, wo die elektrische Beleuchtung noch nicht im Gange war, das Innere der Baumannshöhle im Harz in Bezug auf ihr elektrisches Leitvermögen geprüft und fand dort das Leitvermögen der Luft zehnmal so gross, wie in der freien Atmosphäre. Aehnliche Beobachtungen wurden in grossen, leeren Kellerräumen gemacht. Dabei scheint die chemische Beschaffenheit der Wände ohne Einfluss zu sein. So waren die Wände in den untersuchten Kellerräumen des Braunschweigischen Landesarchivs in Wolfenbüttel, die vollständig leer standen, aus Kalk- und Sandstein, die Wände eines in Clausthal untersuchten Kellers aus Grauwacke, aber die Leitfähigkeit der Luft im Keller war stets grösser, als die der äusseren Luft. Diese Erfahrungen legten den Gedanken an eine gewisse Radioaktivität der Luft nahe. Wenn die Luft radioaktiv ist, so muss sie selbst auch wieder radioaktive Wirkungen bei anderen Körpern inducieren. Nach Beobachtungen Rutherfords wird die inducierte Radioaktivität bedeutend vergrössert, wenn der inducierte Körper dauernd negativ geladen ist. Redner hat in Gemeinschaft mit Elster folgende Versuche gemacht: Ein Messingdrahtgewebe, das die innere Wandung einer grossen Glasglocke auskleidete, und innerhalb dessen das von den Beobachtern benutzte Elektrometer mit Zerstreuungskörper aufgestellt war, wurde in der freien Atmosphäre isoliert aufgehängt und längere Zeit mit einer Spannung von 400 Volt negativ elektrisch geladen. Wurde nun das Drahtgewebe wieder unter die Glasglocke gebracht, so erwies sich die Leitfähigkeit der Luft unter der Glocke nach dreistündiger Exposition des Gewebes um $^1/_4$ ihres Betrages vermehrt. Darauf hat Redner an isolierten Haken einen 10 bis 20 m langen dünnen Kupferdraht im Freien aufgehängt und nun durch eine Wasserinfluenzmaschine 24 Stunden lang negativ elektrisch auf mehrere Tausend Volt geladen. Der so exponierte Kupferdraht zeigte nachher, nachdem man ihn aufgerollt in einen Blechtopf brachte, der den Zerstreuungskörper des Elektroskops umgab, eine bedeutende Steigerung der Leitfähigkeit der Luft. Diese so inducierte Aktivität verschwindet in einigen Stunden.

Diesen Versuch führte Redner vor. Zu dem Zwecke war ein Kupferdraht von etwa 60 m Länge einige Stunden lang auf dem Dache des Physikalischen Staatslaboratoriums an Isolatoren aufgehängt und während dieser Zeit durch einen Induktionsapparat dauernd negativ geladen gehalten. Redner zeigte nun die nahezu vollständige Unveränderlichkeit des Ausschlages des Elektrometers, die in erster Linie auf die vorzügliche Bernstein-Isolation, in zweiter auf die geringe Leitfähigkeit der Luft in dem zum Vortrage benutzten Raume zurückzuführen war. Darauf brachte Redner den nunmehr herbeigebrachten und aufgewickelten Draht in den Zerstreuungskessel. Jetzt gingen die Blätter des Elektrometers in kurzer Zeit einen merklichen Betrag zurück, woraus auf die erhöhte Leitfähigkeit der Luft geschlossen werden konnte. – Dann berichtete Redner über weitere Versuchsresultate: Die Radioaktivität erleidet keine merkliche Verminderung, wenn der Draht geglüht wird. Wenn man aber den Draht mit einem Wattebausch abreibt, der mit Ammoniak getränkt ist, und dann den Bausch zum Zwecke des Vertreibens des Ammoniaks verkohlt, so ist die Kohle radioaktiv, während der Draht seine Radioaktivität verloren hat. Ein lederner Putzlappen zeigt sogar photographische Wirkung. Redner zeigte zwei photographische Platten, die unter einem Aluminiumblech und einer Bleiblende gelegen hatten und den Strahlen des wiederholt erneuerten Putzlappens ausgesetzt gewesen waren. Die Platte war von den von dem Lederlappen ausgehenden Radiumstrahlen geschwärzt, so dass man die Löcher in der Bleiblende erkennen konnte. Redner berichtet, dass ein Putzlappen, mit dem er einen Kupferdraht von 50 m Länge, der in dem Keller des Braunschweigischen Landesarchivs acht Stunden mittels eines kleinen Induktors negativ geladen exponiert war, abgeputzt hatte, sogar schwache Phosphorescenz am Leuchtschirm erzeugte. Ferner berichtet Redner, dass die Blätter der Bäume Radioaktivität zeigen, wenn sie längere Zeit negativ geladen der freien Atmosphäre ausgesetzt waren. Da bei den im Freien wachsenden Blättern eine Induktion durch Thorstrahlen ausgeschlossen erscheint, da ferner die Luft, die in geschlossenen Räumen ein stärkeres Leitvermögen, also einen grösseren Gehalt an freien Ionen hat, eine stärkere Radioaktivität hervorruft, als die freie atmosphärische Luft, da endlich in grossen abgeschlossenen Räumen die Radioaktivität auf eine grössere Höhe gebracht werden kann, als in kleinen Räumen, so glaubt Redner schliessen zu müssen, dass die induzierte Radioaktivität nur aus der Luft herstammen könne, die vielleicht einen gewissen Gehalt an radioaktiven Substanzen aufweise. — Untersuchungen mit anderen Gasen sind schwierig auszuführen, da es schwer hält, grössere abgeschlossene Räume gänzlich mit einem Gase zu füllen.

(Fortsetzung folgt.)

NEUE BÜCHER.

Acetylencentralen. Gemeinverständliche Darstellung des derzeitigen Standes der Beleuchtung ganzer Ortschaften mit Acetylen. Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 1901. 139 Seiten mit 26 Abbildungen. Preis 4 Mk.

Verf. versucht auf Grund mehrerer Besichtigungen von Acetylencentralen, sowie von Mitteilungen aus den Anlagen und Fabriken dem Licht konsumierenden Publikum die volkswirtschaftliche Bedeutung des Acetylens, sowie die Ungefährlichkeit und Bequemlichkeit der Benutzung dieses Gases in allgemein verständlicher Weise zu beweisen. Insbesondere soll die Schrift Bürgermeistern und Mitgliedern städtischer Körperschaften zeigen, was sie von der Einführung des Acetylens zu erwarten haben. H. D.

Elementi scientifici di Chimica Analitica. Von Prof. W. Ostwald. Uebersetzung der dritten deutschen Auflage von Dr. Aldo Bolis. 234 Seiten und drei Figuren. Verlag von Ulrico Hoepli, Mailand. 1901.

Es ist dies eine italienische Uebersetzung des unseren Lesern aus der Besprechung der deutschen Ausgabe bekannten Buches. H. D.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 311. Lucher, jetzt: Leipzig, Waldstr. 3, p.
„ 603. Kerp, jetzt: Charlottenburg, Mommsenstrasse 87, III.
„ 737. Wipplinger, jetzt: Elberfeld, Königstr. 93.
„ 790. Heimrod, jetzt: Dr. phil., Leipzig, Linnéstr. 2 3

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 71. 7. November 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE AN KOHLENANODEN.

Von Dr.-Ing. *L Sproesser*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)



Die Herstellung guter Anodenkohlen ist von allergrösster Wichtigkeit für die technische Alkalichlorid-Elektrolyse; sie ist wesentlich auf den von Bunsen[1]) schon vor Jahrzehnten gegebenen Grundlagen aufgebaut und wird heute ausser von vielen die genannte elektrolytische Zersetzung ausführenden Betrieben auch von einer Anzahl namhafter besonderer Fabriken ausgeführt[2]). Trotzdem gehen die Ansichten über die an eine für Alkalielektrolyse brauchbare Anodenkohle zu stellenden Anforderungen noch weit auseinander[3]), wesentlich wohl deshalb, weil das bisher zur Erörterung dieser Frage in der Litteratur mitgeteilte Thatsachen-Material für den genannten Zweck unzureichend war.

Deshalb hat die chemische Abteilung der Technischen Hochschule zu Dresden im Jahre 1900 eine Preisaufgabe gestellt, ein Verfahren zur technischen Wertbestimmung von Anodenkohlen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen wässerige Chloridlösungen festzustellen. Die Bearbeitung dieser Aufgabe hat die im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen veranlasst.

Als meine Hauptaufgabe sah ich es deshalb an, die Verhältnisse der Chloralkali-Elektrolyse an einer grösseren Anzahl von Kohlenelektroden zu studieren, und ich bemühte mich, solche Kohlen zu verwenden, wie sie auch wirklich in der Praxis benutzt werden. Die bisher gemachten Untersuchungen gestatteten nämlich kaum, sich ein allgemeines Bild von der Chloralkali-Elektrolyse an Kohlenelektroden zu machen, denn wenn auch Zellner eine grosse Anzahl von Kohlen zur Untersuchung gebracht hat, so erstreckten sich seine Untersuchungen doch hauptsächlich auf die Elektrolyse anderer Elektrolyte als Alkalichloride, und es ist doch nicht ohne weiteres zu erwarten, dass Erfahrungen, die z. B. bei der Elektrolyse von Schwefelsäure gewonnen wurden, sich auch auf die Elektrolyse von Alkalichloriden übertragen lassen. Die Untersuchungen Wintelers sind überhaupt mit nur einer Kohlensorte durchgeführt, und zwar einer künstlichen Anodenkohle. Foerster und Jorre haben nachgewiesen, dass die Ergebnisse Wintelers auf eine nach der Gleichung

$$C_m H_n + Cl_2 = C_m H_{n-1} Cl + HCl$$

verlaufende Chlorierung der Anodenkohle zurückzuführen sind, dass aber an einer aus Retortenkohle bestehenden Anode ein solcher Vorgang nicht eintritt, sondern die am Platin auftretenden Erscheinungen sich hier in bestimmter geringer Abänderung nur wiederholen. Beim Vergleich dieser beiden Untersuchungen musste man im Zweifel sein, was im Hinblick auf die technische Verwendung der Kohlen, wo meist künstliche Kohlen zur Anwendung kommen, die allgemeine Erscheinung war, ob also der Chlorierung eine grössere oder kleinere Bedeutung zuzumessen war.

Meine Untersuchungen schliessen sich erweiternd an die Untersuchung der Chlorid-Elektrolyse an Kohlenanoden von Foerster und Jorre an. Die Kohlen wurden zunächst allgemein gekennzeichnet und dann in ihrem besonderen Verhalten bei der Chlorid-Elektrolyse hiermit verglichen.

1. Vergleichende Untersuchung verschiedener Kohlen.

I. Charakteristik der benutzten Kohlen durch ihre allgemeinen Eigenschaften.

Die von mir untersuchten Kohlen waren teils Retortenkohlen, teils künstliche Anodenkohlen. Einer vielfach gebräuchlichen Bezeichnungsweise folgend, werde ich die ersteren als Naturkohlen von den letzteren, den Kunstkohlen, unterscheiden.

1) Poggendorfs Annalen **54**, 419; **55**, 265.

2) Siehe Zellner, diese Zeitschrift **7**, 517; Weightmann, Moniteur scient. 1900 (4. Serie), **14**, 766.

3) Vergl. Zellner, diese Zeitschrift **5**, 450; Winteler, ebenda **5**, 10, 49, 217, und **6**, 357.

Zu besonderem Danke bin ich verpflichtet für bereitwilliges Entgegenkommen bei Herbeischaffung des Materials zu meinen Untersuchungen Herrn Dr. Lessing, Nürnberg, Herrn Dr. Oettel, Radebeul, den Firmen Winckler & Fischinger, Dresden, und Le Carbone, Paris, sowie den Elektrochemischen Werken zu Ammendorf.

Folgende Kohlen dienten zu meinen Untersuchungen:

a) NK I. Graue, dichte Naturkohle (4).

b) NK II. Bleigraue, glänzende Naturkohle von blätteriger Struktur; mit Hohlräumen bis zu einigen Millimetern Durchmesser durchsetzt (5).

c) NK III. Im Aussehen wie NK II, aber völlig dicht (3).

Diese Retortenkohlen sind verhältnismässig leicht und weniger hart als die meisten Kunstkohlen.

Die Kunstkohlen haben im allgemeinen schwarze Farbe, manche sind auch von schwarzgrauem Aussehen. Der Bruch ist bald glatt, bald muschelig oder schieferig. Die Härte ist sehr verschieden. Einzelne lassen sich kaum zersägen.

d) KK I.

e) KK II.

f) KK III. Weiche Stücke einer grösseren Kohlenelektrode, wie solche im Gewicht bis zu 200 kg angefertigt werden (10).

g) KK IV. Harte Kohle von Dr. Lessing, Nürnberg; sie weist in ihrem Inneren kleine Risse und Sprünge auf (9).

h) KK V. Kronenkohle von Conradty, Nürnberg, weich und feinkörnig (7).

i) KK VI. Aeusserst hart und kaum mehr zu bearbeiten (8).

k) KK VII. Kohle aus dem Haas-Oettelschen Bleichapparat (6).

l) Auf elektrischem Wege hergestellter Graphit von Le Carbone, Paris, sehr weich, wird beim Reiben glänzend (2).

Die in Klammern den Kohlen beigefügten arabischen Ziffern geben die Nummern an, welche dieselben Kohlen in der von F. Foerster in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1901, Heft 26, veröffentlichten kurzen Mitteilung tragen.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	NK III	KK I	KK II	KK III	KK IV	KK V	KK VI	KK VII	Graphit
Verlust beim Verkoken	0,6%	0,6%	0,4%	5,7%	1,6%	1,0%	0,7%	0,6%	1,6%	—	—
Asche	2,3%	0,8%	0,4%	5,9%	3,6%	4,2%	1,1%	2,3%	6,1%	1,8%	3,0%

a) Asche und Verkokung.

Die Kohlen wurden zunächst auf ihren Gehalt an Asche, sowie durch Verkokung auf einen Gehalt an flüchtigen Verbindungen untersucht, welche ja in erster Linie einer Chlorierung bei der Elektrolyse unterliegen würden. Die Bestimmung geschah in der Weise, dass von der fein gepulverten und im Exsikkator getrockneten Kohle ungefähr 1 g genau abgewogen wurde. Zur Untersuchung, ob die Kohlen noch flüchtige Bestandteile enthielten, wurden sie verkokt, indem sie im bedeckten Platintiegel über einem voll brennenden Bunsenbrenner 2 Minuten lang ausgeglüht wurden. Nach dem Erkalten und Wägen geschah die Veraschung in der allgemein üblichen Weise.

In Berücksichtigung der Ungenauigkeit der benutzten Methode zur Verkokung können wir selbst bei den Verlusten bis zu 1,6 % nicht mit Sicherheit auf flüchtige Verbindungen schliessen, denn es ist leicht möglich, dass beim Glühen schon Teile von Kohle mit verbrannt wurden, auch kann ein kleiner Verlust noch von Verflüchtigung von Wasser herrühren, da, wie Moissan gezeigt hat, amorphe Kohle Wasser zurückhält, das erst bei höherer Temperatur entweicht. Bei KK I aber, die einen Verlust von 5,7 % aufweist, dürfen wir sicher auf die Anwesenheit von flüchtigen Verbindungen schliessen und es handelt sich wohl um Kohlenwasserstoffe, die als Bindemittel zur Herstellung dieser Kohle gedient haben.

Der Aschengehalt ist sehr verschieden. Entsprechend ihrer Entstehung aus Kohlenwasserstoffen, die an den glühenden Teilen der Retorten zersetzt werden, haben die Retortenkohlen weniger Asche als die Kunstkohlen. Sehr viel Asche (6 %) haben die Kunstkohlen I und VI.

Während bei allen andern Kohlen die Veraschung im Platintiegel nach einigen Stunden

vollendet war, gelang dies beim Graphit nicht. Erst im Hempelschen Oxydationsofen konnte dieser verascht werden. Wahrscheinlich wegen der hier herrschenden höheren Temperaturen zeigte die Asche hier ein geschmolzenes Aussehen.

Die Asche der Kohlen stellt im allgemeinen ein lockeres Pulver dar von hell- bis dunkelbrauner Farbe infolge ihres Gehalts an Eisen.

Stets enthält die Asche Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2. Abweichend von den übrigen Kohlen enthielt KK I noch beträchtliche Mengen von Mn_3O_4 in ihrer Asche. KK VI enthielt neben Fe_2O_3, Al_2O_3 und SiO_2 Schwefel. Ausserdem zeigte diese Kohle die Eigentümlichkeit, dass ihr Pulver magnetisch war, also wohl metallisches Eisen enthielt, was jedenfalls auf hohe Temperaturen beim Brennen dieser Kohle schliessen lässt. Alkalische Erden liessen sich bei den untersuchten Kohlen nicht oder höchstens in Spuren finden, weshalb die Vermutung Wintelers wohl kaum zutreffen wird, dass eine Zersetzung von Carbiden der alkalischen Erden zur Zerstörung von Kohlenanoden beitragen könnte.

b) Porosität.

Dass die Porosität der Anodenkohlen von hoher Bedeutung für ihre Haltbarkeit bei Elektrolysen wässeriger Lösung ist, haben schon fast alle, welche sich mit diesen Fragen beschäftigten, hervorgehoben. Es wurde daher grosser Wert auf ihre Bestimmung gelegt. Der Wert für die Porosität ergiebt sich nach Zellner aus dem wahren spezifischen Gewicht (*a*) und dem scheinbaren spezifischen Gewicht (*b*) und beträgt $= \frac{100\,(a - b)}{a}\,\%$ des von dem betreffenden Kohlenstück eingenommenen Gesamtvolumens.

Das wahre spezifische Gewicht der Kohlen bestimmte ich nach der Schwebemethode mittels der Mohrschen Wage in einem Gemisch von Bromoform und Chloroform. Eine grössere Anzahl von Kohlenstückchen in der Grösse eines Hirsekorns wurden zuerst mit ein wenig des Gemisches ausgekocht. Nach Abkühlen wurden sie in einen kleinen Cylinder gebracht und in diesem Chloroform und Bromoform so gemischt, dass die Kohlenteilchen in der Schwebe blieben. Das spezifische Gewicht der Lösung wurde hierauf mit der Mohrschen Wage bestimmt.

Zur Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts wurden grössere Kohlenstücke zuerst gewogen und dann ihr Volumen durch Messung des von ihnen verdrängten Wassers bestimmt.

Das wahre spezifische Gewicht der Kohlen ist ziemlich gleichmässig. Meine Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit denen Zellners, der Schwankungen des wahren spezifischen Gewichts zwischen 1,55 und 1,81 beobachtete. Bei Conradtys Kronenkohle fand Zellner 1,55, während ich den Wert 1,94 erhielt. Die Untersuchung eines weiteren Stückes dieser Kohle und eine Prüfung der Mohrschen Wage änderte nichts an meinem Befund.

Das scheinbare spezifische Gewicht der Kohlen zeigt grössere Verschiedenheit. Die Retortenkohlen (1,71 bis 1,86) zeigen durchweg höhere spezifische Gewichte als die Kunstkohlen, deren spezifische Gewichte sich mit Ausnahme von KK I (1,64) ziemlich nahe liegen (1,46 bis 1,53). Auch bei Stücken derselben Kohlensorte zeigen sich für das scheinbare spezifische Gewicht erhebliche Differenzen. Die hier gegebenen Zahlen sind deshalb Mittelwerte aus der Bestimmung mehrerer Stücke. Die grössten Schwankungen zeigten Stücke von KK I. Vier verschiedene Stücke hatten das scheinbare spezifische Gewicht: 1,48, 1,72, 1,71, 1,63. Drei Stücke von Conradtys Kronenkohle dagegen zeigten das spezifische Gewicht: 1,56, 1,52, 1,51. Winteler fand für Retortengraphit das spezifische Gewicht 1,79, was mit meinen Zahlen

Tabelle 2.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	NK III	KK I	KK II	KK III	KK IV	KK V	KK VI	KK VII	Graphit
Wahres spezifisches Gewicht	2,07	2,10	2,09	2,01	1,96	2.03	1,98	1,94	—	1,93	1,71 bis 1,93
Scheinbares spezifisches Gewicht	1,81	1,71	1,86	1,64	1,49	1,47	1,53	1,53	1,46	1,50	1,47
Durchschnittliche Porosität	12,6 %	18.3 %	11,2 %	18,4 %	23,9 %	27,8 %	22,5 %	21,1 %	—	22 2 %	23,2 %

übereinstimmt. Für eine Lessingsche Kohle giebt er das niedere spezifische Gewicht 1,11, doch wurde diese Zahl von Lessing[1]) berichtigt, der für diese Kohle das auch von mir für KK III gefundene spezifische Gewicht 1,45 bis 1,48 angiebt.

Die Porosität der Kohlen ist sehr erheblich und schwankt von 11 bis 28 %. Die Retortenkohlen zeichnen sich durch eine geringe Porosität aus.

Zur Veranschaulichung der Porosität von Anodenkohlen diene Fig. 351 und 352. Sie stellen in dreifach linearer Vergrösserung Schliffe von NK I (Fig. 351) und KK III (Fig. 352) dar. Herr Prof. Dr. Kalkowsky hatte die grosse Freundlichkeit, diese Aufnahmen auszuführen. Die Richtung, in der die Schliffe ausgeführt sind, ist ganz beliebig. Bemerkenswert ist, dass bei der Retortenkohle (Fig. 351) die Poren gleichmässig sind und wenig miteinander im Zusammenhang stehen, während bei KK III (Fig. 352) durchgehende Risse die ganze Kohle durchsetzen.



Fig. 351.



Fig. 352.

c) Verbrennungswärme verschiedener Kohlen.

Da ein Gehalt der Kohlen an chlorierbaren Kohlenwasserstoffen vielleicht in der Verbrennungswärme hervortreten konnte, habe ich einige derselben in der kalorimetrischen Bombe nach Hempel[1]) verbrannt. Da sich die Kohlen allein nicht zur Entzündung bringen und sich allein nicht zu Briketts pressen liessen, so mussten sie vor der Verbrennung mit genau gewogenen Mengen (1 bis 2 Teilen) von Rohrzucker gemischt werden.

Ein Vergleich der gefundenen Werte zeigt, dass die Verbrennungswärmen der Kohlen mit Ausnahme von KK I einander ganz nahe stehen. Es ist dies die Kohle, die einen besonders hohen Verkokungsverlust, auch sehr starken Aschengehalt und ein von den anderen Kunstkohlen ziemlich abweichendes scheinbares spezifisches Gewicht aufwies. Dass sie eine beträchtlich geringere Verbrennungswärme liefert, hängt mit ihrem hohen Aschengehalte zusammen; es dürfte dies aber auch wohl mit den ihr eigentümlichen flüchtigen Verbindungen in Beziehung stehen (vergl. Tabelle 3).

Doch bietet dieser Weg keine Möglichkeit, die Kohlen voneinander zu unterscheiden, weshalb er von mir nicht weiter verfolgt wurde.

Tabelle 3.

Bez. der Kohlen	NK I	NK II	KK I	KK II	KK V
1. Bestimmung	7642 Kal.	7638 Kal.	6898 Kal.	7590 Kal.	7704 Kal.
2. Bestimmung	7564 „	7605 „	7118 „	7592 „	7708 „
Mittelwert	7603 „	7622 „	7008 „	7591 „	7706 „

II. Verhalten der verschiedenen Kohlen bei der Chlorid-Elektrolyse.

a) Ohne Diaphragma. Versuchsanordnung.

Als Anoden dienten zu diesen Versuchen, welche sich an die mit Platinanoden ausgeführten

1) Zeitschrift für Elektrochemie 5, 47.

1) Siehe Hempel, Gasanalytische Methoden 1900.



Versuche E. Müllers[1]) anschliessen, Kohlenplatten von 4,5 cm Breite und 7 cm Höhe. Die Stärke der Platten betrug ungefähr 1 cm. Oben an die Platten war ein mehrere Centimeter langer Schaft angebracht, durch welchen die Stromzuleitung erfolgte. Bei KK III und KK IV fehlte an den Kohlen dieser Schaft, die Stromzuführung geschah deshalb in etwas anderer Weise. In die Kohlen wurde ein 2 mm starker kürzerer Platindraht eingebohrt, an welchen ein dünnerer Platindraht angeschweisst war. Um den Draht gasdicht durch einen Gummistopfen führen zu können, wurde über denselben eine geeignete Glasröhre gestülpt und das dünne Drahtstück an einer beliebigen Stelle der Glasröhre eingeschmolzen. Die Anodenfläche betrug 63 qcm; der Anode standen in einem Abstande von 2 cm auf beiden Seiten Kathoden gegenüber. Als Kathoden dienten zwei Platinbleche von 6 × 2,5 qcm, welche mit Platindrähten in Glasröhren eingeschmolzen waren.

Soweit nichts anderes angegeben ist, betrug die Stromstärke 2,1 Amp.; somit war die anodische Stromdichte 0,033 Amp/qcm.

Zur Aufnahme des Elektrolyten, der 250 ccm betrug, diente ein Becher von geeigneter Grösse. Auf den Becher passte ein Gummistopfen. Dieser trug verschiedene Durchbohrungen für die Zuführung der Anode, der beiden Kathoden, einer Gasableitungsröhre und einer Glasröhre, die mit einem Stück Gummischlauch, in dem ein abgeschmolzener Glasstab steckte, nach oben abgeschlossen war und aus welcher Flüssigkeitsproben entnommen werden konnten; ferner war noch ein Thermometer durch den Gummistopfen hindurchgeführt. Die vorbereitete Zelle hing in einem mit Wasser versehenen Becherglas, das zwecks Regelung der Temperatur als Wasserbad diente.

Als Elektrolyt wurde zuerst eine Lösung verwendet, die 200 g KCl im Liter enthielt. Um ein Auskrystallisieren von Kaliumchlorat zu vermeiden, wurden bei den weiteren Versuchen 200 g $NaCl$ im Liter gelöst.

Bei den Versuchen wurde die Zelle mit Kupfervoltameter, Ampèremeter und Knallgasvoltameter in den Stromkreis eingeschaltet. Die Spannung an der Zelle wurde von Zeit zu Zeit durch ein Voltmeter bestimmt.

Das Aufsammeln der Gase zur Analyse wurde zu den angegebenen Zeiten begonnen. Das Gas des Knallgasvoltameters wurde in eine Hempelsche Bürette übergesaugt und gemessen. Das Zellengas wurde nach dem Uebersaugen analysiert. Die Kohlensäure wurde in der Kalipipette absorbiert, dann wurde der Sauerstoff in der Kupferpipette bestimmt. Die Flüssigkeitsproben wurden nach dem Auffangen der Gase entnommen.

Der aus der Zelle entweichende Wasserstoff und Sauerstoff wurde mit den Gasen des Knallgasvoltameters verglichen, und so gelangte ich zu einem gasanalytisch gefundenen Ausbeutewert. Die in den Gasen etwa vorhandene Kohlensäure wurde stets mit bestimmt, blieb aber für die Berechnung der gasanalytisch zu bestimmenden Ausbeute ausser Betracht. Dies hat den Vorteil, dass man sich unabhängig macht von der Frage, wo der Sauerstoff herkommt — er könnte herrühren von der Entladung von $\bar{ClO}$, $\bar{ClO_3}$, $\bar{OH}$, $\bar{HCO_3}$ —; die aus den Gasanalysen berechnete mittlere Stromausbeute ist stets höher als die im Vergleich mit den Angaben des Kupfervoltameters bestimmte thatsächliche Ausbeute. Diese Differenz entspricht unmittelbar dem Angriff der Kohlen. Die bei der Oxydation der Kohle entstehende Kohlensäure entweicht natürlich nicht sofort nach ihrer Bildung, sondern erst nachdem sich der Elektrolyt unter den herrschenden Bedingungen mit Kohlensäure gesättigt hat. Ob die Kohlensäure, die dann entweicht, zum Teil auch von entladenen $\bar{HCO_3}$-Ionen stammt oder ob es nur durch Oxydation gebildete Kohlensäure ist, ist nicht zu entscheiden, ist aber auch für meine Betrachtungen unwesentlich. Um jedoch einen Maassstab für die in den einzelnen Zeiten entweichende Kohlensäure zu haben, habe ich sie mit dem gleichzeitig im Knallgasvoltameter entweichenden Sauerstoff verglichen, unter der zwar wahrscheinlichen, an sich aber willkürlichen Annahme, dass sie nach der Gleichung $C + O_2 = CO_2$ entstanden ist, dass also, um ein Volumen CO_2 zu bilden, auch ein Volumen O_2 verloren gehen muss. Sind also z. B. im Zellengas 3 ccm CO_2, während im Knallgasvoltameter 30 ccm O_2 gebildet wurden,

1) Zeitschrift für anorg. Chemie **22**, 33.

so würden 10 % der anodischen Stromarbeit zur Kohlensäure-Entwicklung verbraucht sein.

Die Stromausbeute, wie sie sich nach den Resultaten der Gasanalysen ergeben müsste, wurde nach Oettel[1]) durch Auftragen der Einzelwerte auf eine Kurve ermittelt.

Der Hypochloritsauerstoff wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ n. As_2O_3 gefunden. Zu diesen Bestimmungen wurden Flüssigkeitsproben von 1 oder 2 ccm entnommen Der Chloratsauerstoff wurde mit dem von Foerster und Jorre angegebenen Apparat bestimmt. Zur Bestimmung der Gesamtausbeute wurde die Endlauge in einen 500 ccm-Messkolben gespült, die Elektroden sorgfältig abgespritzt und die Lösung auf 500 ccm aufgefüllt. Mit einem aliquoten Teil dieser Lösung wurde der Gesamtsauerstoff ermittelt. Die während des Versuchs entnommenen Flüssigkeitsproben, sowie der Sauerstoff des Chromats im Elektrolyten wurden bei der Ausbeuteberechnung berücksichtigt.

Der Einfluss der Kohlenanoden auf die Elektrolyse erstreckt sich natürlich nur auf die Vorgänge an der Anode, und für den Angriff der Kohlen kommen auch nur die Erscheinungen an der Anode in Betracht. Ein näheres Eingehen auf die Beobachtung der kathodischen Vorgänge war deshalb für mich nicht von Wert. Da aber die kathodischen Einflüsse bei einer Aenderung der Versuchsbedingungen die Deutung der Beobachtungen ausserordentlich erschweren, so benutzte ich als ein vorzügliches Mittel, um mich von der kathodischen Reduktion überhaupt unabhängig zu machen, den von E. Müller[1]) vorgeschlagenen Chromatzusatz zum Elektrolyten. Auf 100 ccm des Elektrolyten wurden somit bei allen Chlorid-Elektrolysen ohne Diaphragma 0,2 g neutrales Kaliumchromat zugesetzt.

Durch diesen Zusatz werden die anodischen Vorgänge in keiner Weise beeinflusst, dagegen ist die Reduktion an der Kathode fast völlig aufgehoben, so dass sich die Elektrolyse als nur abhängig von den Erscheinungen an der Anode darstellt.

(Fortsetzung folgt.)

1) Zeitschrift für Elektrochemie **1894**, 2.

1) Zeitschrift für Elektrochemie **1899**, 469.

AUTOMATISCHE VOLTAMETER.

Von Dr. *P. Ferchland.*



Vor kurzem beschrieb Herr Dr. Pfanhauser einen als voltametrische Wage bezeichneten elektrolytischen Strommesser, D. R.-P. Nr. 120843[1]). Die Idee, die dieser Erfindung zu Grunde liegt, ist indessen nichts weniger als neu, und man muss sich wundern, dass das Kaiserliche Patentamt, dem man doch sonst keine Weitherzigkeit in der Auslegung des § 2 des Patentgesetzes nachsagen kann, das Patent Nr. 120843 dennoch erteilt hat. Bereits im Jahre 1880 nahm Edison ein Deutsches Reichspatent auf ein „registrierendes Voltameter", das mit der voltametrischen Wage Pfanhausers die grösste Aehnlichkeit hat. Zum Beweise citiere ich aus der Edisonschen Patentschrift, die das Datum des 23. März 1880 und die Nummer 16661 trägt, den maassgebenden Passus dem Wortlaute nach:

„Gegenstand dieser Erfindung ist ein Apparat zur Messung der Elektrizität, welcher, ganz allgemein ausgedrückt, in der Anwendung zweier an einem Wagebalken hängender und in eine Ablagerungszelle eintauchender Platten besteht, welche Teile so mit anderen Einrichtungen in Verbindung stehen, dass die Ablagerung von Metall auf einer dieser Platten eine Schwingung des Wagebalkens hervorruft, wodurch ein Hubzähler oder anderer Registrierapparat und eine Einrichtung zur Umschaltung der Stromrichtung durch die Zelle in Bewegung gesetzt wird."

Edison hatte also beide Elektroden an dem unterhalb des Schwerpunktes unterstützten Balken aufgehängt; das zu überwindende Gegengewicht wurde durch das statische Moment des eigenen Gewichtes des Balkens gebildet. Als Unterschied gegenüber dem Apparate von Pfanhauser ergiebt sich hieraus, dass bei Edison der Strom kontinuierlich gemessen wird, dass dieselbe Elektrizitätsmenge eine zweimal so grosse Gewichtsdifferenz hervorbringt, und dass die Um- oder Ausschaltung des Stromes, die bei Pfanhauser durch ein ausserordentlich

1) Diese Zeitschrift 7, 923.



langsam bewegtes Konstruktionselement vermittelt wird, bei Edison momentan erfolgt, ein Umstand, der mit Rücksicht auf Funkenbildung an den Kontakten Hervorhebung verdient. Im übrigen ist auch das Edisonsche Instrument „ein Voltameter, das gestattet, die ausgeschiedene, vergleichende Menge Kupfers im Voltameter zu bestimmen, ohne erst die Voltameterkathode (behufs Wägung in der Luft) trocknen zu müssen und aus der Lösung zu heben". Vielleicht giebt die Patentschrift Pfanhausers darüber Aufschluss, worin man den technischen Fortschritt seiner Anordnung zu erblicken hat; aus dem oben citierten Aufsatz ist ein solcher schwer zu erkennen.

Das registrierende Voltameter Edisons war dazu bestimmt, den Stromverbrauch der Abnehmer einer elektrischen Centrale zu messen; in der richtigen Erkenntnis, dass es sich dabei um Stromstärken handelt, die man einem Voltameter von vernünftigen Dimensionen nicht zumuten kann, war es als Nebenschlussinstrument gedacht. Um den Widerstand der Abzweigung konstant zu machen, wurde in diese noch eine Kupferspule eingeschaltet und diese Verbesserung durch ein Zusatzpatent Nr. 18671 vom 2. Juli 1881 gleichfalls geschützt. Beide Patente wurden jedoch nur acht Jahre lang aufrecht erhalten, woraus man mit Sicherheit schliessen kann, dass automatische voltametrische Strommesser sich, in der elektrotechnischen Praxis wenigstens, nicht bewährt haben. Es lässt sich aber nicht leugnen, dass sowohl der Edisonsche wie der Pfanhausersche Apparat bei zweckmässiger Ausführung ein wertvolles Präzisionsinstrument für den Elektrochemiker abgeben könnten.

Der Kuriosität halber sei an dieser Stelle noch ein zweiter Voltameter-Automat der Vergessenheit entrissen, auf den Edison am 13. Mai 1881 das Patent Nr. 17921 erhielt In einer mit der Oeffnung in verdünnte Schwefelsäure tauchenden Glocke wird Knallgas entwickelt. Die durch das Gas gehobene Glocke wirkt auf ein Zählwerk und schaltet am Ende des Hubes einen Strom ein, der das Gas unter der Glocke zur Explosion bringt; infolge der Kondensation des entstandenen Wasserdampfes kehrt die Glocke in die Anfangsstellung zurück, und das Spiel beginnt von neuem. Auch diese so scharfsinnig erdachte Erfindung des berühmten Amerikaners hat sich nicht in die Praxis übersetzen lassen.

(Eingegangen: 27. Oktober.)

REPERTORIUM.

APPARATE.

In einer **Notiz über einige neue Formen physikalisch-chemischer Messapparate** beschreibt A. S. Cushman ein Widerstandsgefäss mit verstellbaren Elektroden. (Journ. of the Amer. Chem. Soc. **23**, 282—285.) Fig. 353 zeigt den Apparat, der ausser der Feststellung der Platinelektroden nichts Neues bietet. Der Deckel ist Ebonit, die Elektrode Platinblech von 1 mm Dicke. Die Konstanz des Widerstandes soll sehr gut sein. H. D.

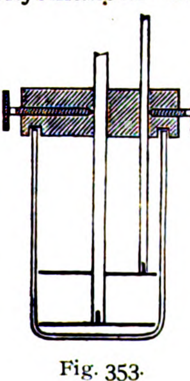


Fig. 353.

ELEKTROTHERMISCHE VORRICHTUNGEN.

Elektrischer Ofen für den Laboratoriumsgebrauch. S. A. Tucker und H. R. Moody. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **23**, 473—476 (1901). Verff. finden an den bisher beschriebenen Oefen Mängel, sei es in Bezug auf die Haltbarkeit, oder die Schwierigkeit der Herstellung. Auch ein von einem der Verf. früher beschriebener Ofen (Amer. Elektrician **11**, 408) hat den Fehler, dass er zu starke Hitze ausstrahlt und deshalb lästig ist. Die jetzt beschriebene Form ist dem Moissanschen ähnlich. Sie besteht aus Kohlenblöcken, die in geeigneter Weise zusammengesetzt sind, und von denen zwei Löcher für die Elektrodenkohlen haben, die von den Kohlenblöcken durch Asbest oder Lehm isoliert sind. Es ist also kaum etwas Neues an dem Ofen zu finden. H. D.

KONSTITUTION.

Gefrierpunktsversuche mit Arsen- und Antimonbromid (Rend. d. R. Ac. dei Lincei Roma 10^{I}, 255—262 [1901]) **und Methylenjodid** (Mitteil. an d. Akad. in Ferrara 1—11 [1901]). F. Garelli und V. Bassani. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels



Arsenbromid ist 194,2, des Antimonbromid 266, des Methylenjodid 140. Die Gefrierpunkte sind 30,3°, 94,6°, resp. 4°.

In dem letzten Lösungsmittel ergaben Aethylenbromid, Jod und Benzol normale Gefrierpunktserniedrigung, für Schwefel berechnet sich aus den Messungen das Molekulargewicht $S_8 = 256$. Zinnjodid, Arsenjodid und Quecksilberjodid sind fast normal (Molekulargewicht 602,1, 432,1, resp. 443,4, statt 625,5, 454,6 und 454,12). H. D.

DIE 73. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE ZU HAMBURG.

(Fortsetzung.)

Aus der allgemeinen Sitzung über die neuere Entwicklung der Atomistik.

W. Kaufmann-Göttingen:

Die Entwicklung des Elektronenbegriffs.

Die moderne Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen, die sogen. Elektronentheorie, bedeutet gewissermaassen eine Rückkehr zu Anschauungen, wie sie in den sechziger und siebziger Jahren des vergangenen 19. Jahrhunderts von W. Weber und von Zöllner ausgesprochen worden sind, — modifiziert durch die Ergebnisse der Maxwellschen und Hertzschen Forschungen. W. Weber fasste die elektrischen Erscheinungen auf als die Wirkung elementarer elektrischer Teilchen, sogen. elektrischer Atome. Wenn es nun auch Weber gelang, mittels seiner Annahme die damals bekannten elektrodynamischen Vorgänge völlig zu beschreiben, so war doch seine Theorie weit entfernt davon, Gemeingut der damaligen Physiker zu werden. Der Grund für diesen negativen Erfolg mag wohl in der Thatsache zu suchen sein, dass die meisten Gesetze der Elektrodynamik rein phänomenologisch, in Form von Differentialgleichungen ausgesprochen, sich als viel bequemer und einfacher erwiesen, als die Weberschen Formeln. Hierzu kommt noch, dass Weber gar keinen Versuch macht, die Grösse der von ihm supponierten elektrischen Atome irgendwie zu berechnen und das Rechnungsergebnis durch Anwendung auf andere molekulare Vorgänge zu prüfen. Endlich aber kam hinzu, dass man auf Grund der Arbeiten Faradays und Maxwells schliesslich allgemein zu der Ueberzeugung gelangte, dass bei den elektrischen und magnetischen Vorgängen an Stelle der unmittelbaren Fernwirkung eine zeitliche Fortpflanzung zu treten habe, eine Forderung, die durch das Webersche Gesetz nicht erfüllt wurde. Die Abhandlungen Maxwells, sowie die glänzende experimentelle Bestätigung der Maxwellschen Resultate durch H. Hertz vom Jahre 1887 an, schienen geeignet, den Weberschen Anschauungen auch den letzten Rest von Daseinsberechtigung zu nehmen.

In der That stellten die Maxwellschen Formeln, denen ja atomistische Begriffe gänzlich fehlen, die elektrischen Fundamentalerscheinungen ebenso gut dar, wie die älteren, auf Fernwirkung aufgebauten, und die neuentdeckten Hertzschen Wellen konnten überhaupt nur durch die Maxwellsche Theorie dargestellt werden.

Es scheint, als ob dieser glänzende Erfolg anfangs die Forscher blind gemacht habe gegen die Unzulänglichkeit der Maxwellschen Theorie den feineren optischen Erscheinungen gegenüber. Nach Maxwell sollen die Lichtschwingungen ja nicht mechanische Schwingungen des Aethers, sondern elektrische Schwingungen sein. Wenn nun auch die von Maxwell theoretisch geforderte Beziehung — dass nämlich der optische Brechungsexponent gleich der Quadratwurzel der Dielektrizitätskonstante sein solle — bei manchen Körpern leidlich erfüllt war, so zeigten doch anderseits viele Körper, z. B. das Wasser, so ungeheure Abweichungen, dass sich schon daraus die Theorie in ihrer ursprünglichen Gestalt als ungenügend erweisen musste. Hierzu kam noch die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Farbe, für welche die ursprüngliche Theorie gar keine Erklärung gab.

Nun hatte nach einem ersten noch ungenügenden Versuch Sellmeiers im Jahre 1874 H. v. Helmholtz eine mechanische Theorie der Farbenzerstreuung aufgestellt, deren Grundlage darin besteht, dass den körperlichen Molekülen gewisse Eigenschwingungen zukommen.

Im Jahre 1880 zeigte H. A. Lorentz, dass man die Grundlagen zu einer elektromagnetischen Disperisionstheorie ganz analog der früheren mechanischen Theorie erhalten könne, wenn man jedes Molekül als Ausgangspunkt elektrischer Schwingungen bestimmter Periode ansehe, etwa durch Annahme beweglicher, geladener Teilchen im Molekül.

Die nächste Frage ist nunmehr: Wie kommen wir dazu, in einem jeden durchsichtigen Körper das Vorhandensein elektrischer Teilchen anzunehmen? Die Antwort geben uns die Vorgänge bei der Elektrolyse. Wenn der elektrische Strom einen Elektrolyten durchfliesst, so werden nach dem Faradayschen Gesetz von jeder Stromeinheit chemisch äquivalente Mengen an den Elektroden ausgeschieden; man kann also den Vorgang so auffassen, als wenn jede chemische Valenz eines jeden im Elektrolyten wandernden Ions mit einer ganz bestimmten unveränderlichen positiven oder negativen Elektrizitätsmenge verbunden sei.

In einer zum Gedächtnis M. Faradays im Jahre 1881 gehaltenen Rede weist nun H. v. Helmholtz darauf hin, dass wir aus dem Faradayschen Gesetz mit Notwendigkeit auf die Existenz elektrischer Atome schliessen müssen. Da nämlich die geladenen Ionen an den Elektroden als neutrale Körper ausgeschieden werden, so muss dort eine Abgabe der Ladungen oder ein teilweiser Austausch gegen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens stattfinden. Während dieses Vorganges, der ja nicht momentan stattfinden

kann, müssen also die Ladungen, wenigstens für eine kurze Zeit, eine selbständige Existenz führen können; was liegt näher, als diese stets gleiche Ladungseinheit einer Valenz als ein Elementarquantum der Elektrizität, als ein elektrisches Atom zu betrachten. Und wenn ein neutrales Molekül, etwa *NaCl* (Chlornatrium) beim Auflösen in Wasser in + geladenes *Na* und — geladenes *Cl* zerfällt, so ist das Wahrscheinlichste, dass das *Na*- und das *Cl*-Atom jedes seine Ladung schon vorher hatte, und dass diese Ladungen nach aussen bloss deshalb unbemerkbar blieben, weil + und — Ladung gleich gross waren. Denkt man sich nun aber einen Lichtstrahl einen *NaCl*-Krystall durchsetzend, so müssen die Ladungen, resp. die mit ihnen verbundenen Atome in Schwingungen geraten und die Lichtbewegung beeinflussen. Die elektrolytischen Valenzladungen sind es also, die wir als die in den durchsichtigen Körpern mitschwingenden elektrischen Teilchen zu betrachten haben.

In den Jahren 1890 bis 1893 erschienen sodann eine Reihe von Arbeiten von F. Richarz, H. Ebert und G. J. Stoney, welche sich grösstenteils mit dem Mechanismus der Lichtemission leuchtender Dämpfe befassen, und in denen auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Gastheorie versucht wird, die Grösse des von v. Helmholtz supponierten elektrischen Elementarquantums, für das Stoney den jetzt allgemein gebräuchlichen Namen Elektron vorschlug, zu bestimmen.

Das Resultat dieser Rechnungen ist insofern von Wichtigkeit, als es uns zeigt, dass die ermittelten Zahlen jedenfalls keine Widersprüche mit anderen Erfahrungen enthalten.

Der Weg zur Berechnung der im Elektron enthaltenen Elektrizitätsmenge ist ein sehr einfacher. Die zur elektrolytischen Ausscheidung von 1 ccm irgend eines einatomigen Gases nötige Elektrizitätsmenge wird dividiert durch die Loschmidtsche Zahl, d. h. die Zahl der in 1 ccm enthaltenen Gasmoleküle. Bei der Unsicherheit dieser letzteren Zahl kann man nur sagen, dass ein Elektron etwa 10^{-10} (1 : 10 Milliarden) elektrostatischer Einheiten enthält. Der Wert dieser Zahl wäre ein sehr problematischer, wenn nicht eine Reihe gänzlich verschiedener Methoden (s. w. u.) zu ganz ähnlichen Werten geführt hätte.

Während so dargethan wurde, dass die beobachteten Erscheinungen mit der Annahme schwingender Ionenladungen der Grössenordnung nach verträglich waren, erschienen unabhängig voneinander zwei Arbeiten, durch die die elektromagnetische Lichttheorie gleichsam vollendet wurde. Von diesen Arbeiten beschäftigt sich die eine, von H. v. Helmholtz herrührend, nur mit der speziellen Frage der Farbenzerstreuung in absorbierenden Medien; in der anderen, deren Verfasser H. A. Lorentz ist, wird gezeigt, wie man durch die Annahme mitschwingender geladener Teilchen in den lichtdurchlässigen Körpern auch alle Schwierigkeiten aus dem Wege räumt, die sich einer genügenden Erklärung der Lichtfortpflanzung in bewegten Körpern, z. B. der Aberration des Sternenlichts, entgegenstellten. Die Lorentzsche Theorie lässt die Maxwellschen Gleichungen für den freien Aether unverändert bestehen. Ein materieller Körper beeinflusst die optischen wie die elektrischen Vorgänge nur durch die in ihm vorhandenen beweglichen Ladungen, während in dem die Zwischenräume erfüllenden Aether alles unverändert bleibt. Eine „Dielektrizitätskonstante", wie bei Maxwell, giebt es also als Grundbegriff bei Lorentz nicht mehr.

Einen fast zwingenden Beweis für die Richtigkeit der Lorentzschen Theorie brachte folgende im Jahre 1896 von P. Zeeman entdeckte Erscheinung:

Bringt man einen leuchtenden Dampf, etwa eine *Na*-Flamme, in ein starkes Magnetfeld, so zeigen die Spektrallinien des Dampfes eigentümliche Veränderungen, je nach der Sehrichtung im wesentlichen in einer Verdoppelung oder Verdreifachung bestehend, Aenderungen, die sich auf Grund der Lorentzschen Theorie völlig voraussagen lassen.

Das Zeemansche Phänomen erlaubte es ferner, die mit den schwingenden Ladungen verbundene träge Masse zu bestimmen; und da ergab sich ein Resultat, das ein wenig frappant ist: das schwingende Elektron ist stets negativ geladen, während das positive freiliegt; das Verhältnis von Ladung zu Masse beträgt 17 Millionen E. M. E.[1]) pro Gramm; da nur ein Gramm Wasserstoff, d. h. eine Grammvalenz nur 9650 E. M. E. enthält, so folgt daraus dass die mit dem schwingenden Elektron verbundene Masse nur etwa den zweitausendsten Teil eines Wasserstoffatoms beträgt. Die anfänglich meist stillschweigend eingeführte Annahme, dass das ganze Ion, d. h. chemisches Atom plus Valenzladung, schwinge, muss also fallen gelassen werden; wir müssen vermuten, dass die Ladung, ebenso wie bei der elektrolytischen Ausscheidung an den Elektroden einer Zersetzungszelle, so auch im lichtemittierenden Molekül selbständige Beweglichkeit hat, und dass die beim Zeeman-Phänomen in Betracht kommende Masse eben die des Elektrons selbst ist.

Damit wären wir denn zu einer Anschauung gelangt, die sich nahezu mit der alten Weberschen Annahme deckt, mit dem wichtigen Unterschiede allerdings, dass an Stelle der unmittelbaren Fernwirkung die vermittelte, durch den Aether fortgepflanzte Wirkung getreten ist, und dass wir jetzt eine ganz bestimmte zahlenmässige Vorstellung von der Grösse der elektrischen Atome besitzen. Und noch ein Unterschied gegen Weber muss hier hervorgehoben werden. Weber nahm auf gut Glück hin in seinen theoretischen Betrachtungen stets die positiven Teilchen als die frei beweglichen an. Wir haben jetzt auf Grund des Zeeman-Effektes stets den negativen diese Stellung einzuräumen. Es hat sich ergeben, dass auch bei allen sonstigen Phänomen, bei denen die Elektronen in Betracht kommen, stets das negative Elektron als frei beweglich auftritt. Woher diese merkwürdige Einseitigkeit stammt, ob es gelingen wird, einmal auch das freie positive Elektron nachzuweisen,

1) Abkürzung für: Elektromagnetische Einheiten.



oder ob wir vielleicht an Stelle der dualistischen eine unitarische Auffassung der Elektrizität treten lassen müssen, darüber müssen wir die Entscheidung der Zukunft überlassen.

Der eben skizzierten Entwicklung des Elektronenbegriffs auf dem Gebiete der Lichttheorie folgte sehr bald eine ganz entsprechende auf einem rein elektrischen Erscheinungsgebiete:

Die elektrischen Entladungen in Gasen hatte man schon lange versucht, als einen der Elektrolyse verwandten Prozess zu betrachten. W. Giese ist es, der zuerst dieser Hypothese durch Untersuchung der Leitung in Flammengasen eine gewichtige Stütze verlieh.

Vor allem waren es aber die sogen. Kathodenstrahlen, denen man, zum Teil infolge der zu Ende 1895 erfolgten Entdeckung der Röntgenstrahlen, jetzt wieder die grösste Aufmerksamkeit zuwandte. — Das Verhalten dieser Strahlen im Magnetfelde, ihre Wärmewirkungen, ihre vermeintlichen mechanischen Wirkungen versuchte Crookes durch die Annahme zu erklären, diese Strahlen beständen aus Gasmolekülen, die an der Kathode negativ geladen, von dieser wie beim elektrischen Kugeltanz abgestossen und in den Röhrenraum hineingeschleudert würden. Es liessen sich auch thatsächlich die meisten beobachteten Erscheinungen durch diese Hypothese ganz leidlich deuten.

Genauere Untersuchungen, namentlich zahlenmässige Prüfungen, erwiesen jedoch sehr bald die Unhaltbarkeit der Crookesschen Hypothese, wenigstens in ihrer ursprünglichen Form.

Dagegen ergaben neuere Untersuchungen übereinstimmend, dass es nur einer Umänderung der Crookesschen Hypothese bedürfe, um zu einer widerspruchsfreien Erklärung fast aller Erscheinungen zu gelangen: Man braucht die Kathodenstrahlen bloss als geladene Massenteilchen zu betrachten, die viel kleiner sind, als die gewöhnlichen Atome. Eine ganze Reihe von messbaren Eigenschaften der Kathodenstrahlen ermöglicht es, zu bestimmen, wie gross bei diesen Teilchen die Ladung pro Grammmasse ist. Die erhaltenen Zahlen liegen den beim Zeeman-Effekt gefundenen so nahe, dass man unbedingt der zuerst wohl von E. Wiechert ausgesprochenen Hypothese beistimmen kann, dass wir es in beiden Fällen mit denselben Teilchen, nämlich den Elektronen, zu thun haben.

In einfacher Weise liessen sich jetzt eine Reihe von Folge-Erscheinungen erklären. Ein solches mit ungeheurer Geschwindigkeit, nach direkten Messungen Wiecherts, je nach der angewandten Kraft mit $^1/_5$ bis $^1/_3$ der Lichtgeschwindigkeit, fliegendes Elektron, muss, wenn es auf einen festen Körper aufprallt, notwendig eine explosionsartige elektrische Welle in den Raum hinaussenden, genau wie ein aufschlagendes Projektil eine Schallwelle; wir haben triftige Gründe zu der Annahme, dass die Röntgenstrahlen solche Wellen seien. Weiter: wenn die Elektronen aus der Oberfläche der Kathode herausfliegen, so müssen sie auch schon in ihrem Innern sich an die Oberfläche heranbewegt haben, d. h. die elektrische Leitung im Metalle besteht wohl auch in einer Wanderung von Elektronen. Diese Elektronentheorie der Metalle ist neuerdings durch E. Riecke und P. Drude mathematisch durchgearbeitet worden, es ergab sich namentlich für das Verhältnis zwischen elektrischer und Wärmeleitung der Metalle eine Zahl, die mit den Beobachtungen auf wenige Prozent genau übereinstimmt; auch das optische Verhalten der Metalle scheint, soweit die Beobachtungen reichen, mit dieser Theorie in guter Uebereinstimmung zu stehen, und von Ph. Lenard ist gezeigt worden, dass durch Bestrahlung einer Metallfläche mit ultraviolettem Lichte die Elektronen des Metalles in so starkes Mitschwingen versetzt werden können, dass sie mit grosser Geschwindigkeit von der Oberfläche fortfliegen und dann ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, wie die gewöhnlichen, durch Entladungen erzeugten Kathodenstrahlen.

Betrachten wir endlich die Leitung in einem beliebigen Gase, das wir durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen oder ultraviolettem Licht, oder auch durch starke Erhitzung leitend gemacht haben, so zeigt sich auch hier, dass eine einwandfreie Erklärung der namentlich von J. J. Thomson und seinen Schülern erhaltenen Resultate nur unter der Annahme wandernder Teilchen im Gase möglich ist. Durch Beobachtung leitender Gase ist es sogar J. J. Thomson gelungen, die absolute Grösse der Ladung eines einzelnen Ions direkt zu messen, wobei sich eine ganz gute Uebereinstimmung mit dem früher besprochenen Werte des Elementarquantums ergab. Fügen wir noch hinzu, dass neuerdings noch auf einem dritten, völlig unabhängigen Wege, aus den Strahlungsgesetzen des sogen. „schwarzen Körpers" von M. Planck ein nahezu gleich grosser Wert des Elektrons gefunden worden ist.

Aber auch ohne jede äussere Einwirkung vermögen die Elektronen frei aufzutreten:

Kurz nach der Entdeckung der Röntgenschen X-Strahlen fand nämlich Becquerel, dass Uranverbindungen dauernd, ohne äussere Einwirkung, eine Strahlenart aussenden, die mit den Röntgenstrahlen grosse Aehnlichkeit hat. Weitere Untersuchungen, namentlich seitens des Physikerpaares Curie, ergaben, dass diese Strahlen nicht von dem Uran selbst ausgingen, sondern von gewissen Beimengungen, die durch ein äusserst mühseliges Fraktionierungsverfahren vom Uran getrennt und schliesslich so konzentriert werden können, dass sie etwa 50000 mal stärker strahlen als das Uran. Es scheint, dass im Endprodukt, das im wesentlichen aus einem Baryumsalze besteht, ein neues Element enthalten sei, dem man den Namen Radium — das Strahlende — gegeben hat, womit freilich noch keineswegs bewiesen ist, dass gerade dieses neue Element der Ausgangspunkt der Strahlung ist. Von diesen Bequerelstrahlen nun, die man anfangs für nahe verwandt mit den Röntgenstrahlen hielt, fand Giesel und bald darauf Becquerel, dass sie magnetisch ablenkbar und somit viel eher mit den Kathodenstrahlen in Parallele zu stellen seien. Nachdem von Dorn und Becquerel auch die elektrische Ablenkbarkeit festgestellt und, wenn auch nur roh, gemessen war, konnte man für diese Strahlen auch die Geschwindigkeit und die



Ladung pro Masseneinheit berechnen, wobei sich der Grössenordnung nach Uebereinstimmung mit den bei Kathodenstrahlen erhaltenen Zahlen ergab. Aus neuesten genaueren Versuchen des Referenten scheint sogar eine völlige Uebereinstimmung hervorzugehen.

Wir haben somit in den Radiumsalzen eine Körperklasse, die im stande ist, von selbst, ohne jede äussere Einwirkung, Elektronen auszuschleudern. Wir stehen bezüglich der Energiequelle sowie des ganzen Mechanismus dieser Erscheinung noch vor einem völligen Rätsel, zumal es sich hier um Geschwindigkeiten zu handeln scheint, die fast gleich der Lichtgeschwindigkeit sind, Geschwindigkeiten, die wir durch elektrische Kräfte, d. h. bei wirklichen Kathodenstrahlen sicher nur nach Ueberwindung der enormsten Schwierigkeiten erreichen können. Gerade das Verhalten der Elektronen bei solch ungeheuren Geschwindigkeiten scheint aber geeignet, über die tiefgehendsten Fragen nach der Konstitution der Elektronen Aufschluss zu geben. Vor allen Dingen lässt sich durch direkte Messung entscheiden, ob die Masse der Elektronen vielleicht nur „scheinbare", durch elektrodynamische Wirkungen vorgetäuscht ist. Die bislang angestellten Versuche sprechen thatsächlich für die Annahme einer „scheinbaren" Masse.

Und hiermit kommen wir zu einer Frage, die tief hineingreift in den Bau der Materie überhaupt:

Wenn ein elektrisches Atom bloss vermöge seiner elektrodynamischen Eigenschaften sich genau so verhält, wie ein träges Massenteilchen, ist es dann nicht möglich, überhaupt alle Massen als nur scheinbare zu betrachten? Können wir nicht statt all der unfruchtbar gebliebenen Versuche, die elektrischen Erscheinungen mechanisch zu erklären, nun umgekehrt versuchen, die Mechanik auf elektrische Vorgänge zurückzuführen? Wir kommen hier wieder auf Anschauungen zurück, die schon von Zöllner vor 30 Jahren kultiviert wurden und neuerdings von H. A. Lorentz, J. J. Thomson und W. Wien wieder aufgenommen und verbessert worden sind: Wenn alle materiellen Atome aus einem Konglomerat von Elektronen bestehen, dann ergiebt sich ihre Trägheit ganz von selbst.

Zur Erklärung der Gravitation muss noch angenommen werden, dass die Anziehung zwischen ungleichartigen Ladungen etwas grösser sei als die Abstossung zwischen gleichartigen. Ein experimentum crucis für diese Anschauung wäre der Nachweis einer zeitlichen Fortpflanzung der Gravitation, resp. ihrer Abhängigkeit nicht bloss von der Lage, sondern auch von der Geschwindigkeit der gravitierenden Körper.

Die Elektronen wären dann also die von so manchem gesuchten „Uratome", durch deren verschiedenartige Gruppierung die chemischen Elemente gebildet werden; der alte Alchimistentraum von der Umwandlung der Elemente wäre dann der Wirklichkeit bedeutend näher gerückt. Man könnte etwa annehmen, dass unter den unzähligen möglichen Gruppierungen der Elektronen nur eine relativ beschränkte Anzahl genügend stabil ist, um in grösseren Mengen vorzukommen; diese stabilen Gruppierungen wären dann die uns bekannten chemischen Elemente. Durch eine mathematische Behandlung dieser Fragen wird es vielleicht einmal gelingen, die relative Häufigkeit der Elemente als Funktion ihres Atomgewichts darzustellen und vielleicht auch noch manches andere Rätsel des periodischen Systems der Elemente zu lösen.

Mag auch noch manches hierbei etwas zu hypothetisch erscheinen, so dürfte wohl aus dem Gesagten klar hervorgehen, dass die Elektronen eine der wichtigsten Grundlagen unseres gesamten Weltgebäudes bilden.

H. Geitel:

Ueber die Anwendung der Lehre von den Gas-Ionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität.

Es giebt zwei Grundfragen auf dem Gebiete der atmosphärischen Elektrizität. Die erste ist die nach dem Ursprunge der Niederschlagselektrizität. Durch direkte Beobachtungen ist nachgewiesen, dass die Niederschläge selbst elektrische Ladungen mit sich führen, und zwar sowohl positive wie negative. Die Scheidung der Elektrizitäten muss in irgend einer Verbindung mit der Kondensation des Wasserdampfes stehen. Die zweite Frage betrifft die Herkunft der bei heiterem Wetter stets vorhandenen, sogen. normalen Potentialdifferenz zwischen dem Erdkörper und irgend welchem Punkte der Atmosphäre, die auf einer negativen Eigenladung der Erde und der entsprechenden positiven der Luft beruht.

Aus bestimmten Eigenschaften des Vorganges der Elektrizitätszerstreuung lässt sich schliessen, dass die Luft jederzeit positive und negative Elektronen in wechselnder Menge enthält. Am grössten ist ihr Ionengehalt an klaren Tagen; besonders gross ist er ferner in den Polargegenden und im Hochgebirge gefunden, auch in der freien Atmosphäre nimmt er mit wachsender Erhebung über dem Meeresspiegel zu.

Die natürliche Luft verhält sich hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit — abgesehen von dem quantitativen Unterschiede — wie solche, die durch Bequerelstrahlen künstlich abnorm leitend gemacht ist. Daher darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit in der Atmosphäre dieselben Vorgänge als thätig voraussetzen, die man an künstlich ionisierter Luft beobachtet.

Solche Luft elektrisiert nun die mit ihr in Berührung kommenden Leiter im allgemeinen negativ, während sie sich selbst positiv ladet, der Sinn der entstehenden Spannungsdifferenz ist mithin derselbe, wie zwischen der Erde und ihrer Atmosphäre.

Ferner wirken in künstlich ionisierten Gasen, die mit Wasserdampf übersättigt sind und dann durch Expansion abgekühlt werden, die Ionen als Ansatzkerne bei der Kondensation des Wasserdampfes, und zwar die



negativen bei geringeren Graden der Entspannung als die positiven. Die in der freien Atmosphäre in aufsteigenden Luftströmen nach eingetretener Uebersättigung sich bildenden Wolken würden daher zunächst aus negativ geladenen Tröpfchen bestehen und sich zu gleichmässig elektrischen Regentropfen entwickeln. Fallen diese zur Erde herab, so bleibt die Luft mit positiver Ladung behaftet zurück; erst bei weiter gehender Uebersättigung würden dann auch die positiven Ionen an Wassertropfen gebunden und zur Erde geführt. Auf die hierin liegende Quelle der Niederschlagselektrizität hat zuerst J. J. Thomson hingewiesen.

Theodor Paul-Tübingen:

Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie[1]).

Weitaus die meisten biologischen Vorgänge in Pflanzen und Tieren beruhen auf einer Wechselwirkung der Stoffe in gelöstem Zustande, da nicht nur die flüssigen Bestandteile der Organismen, sondern auch die festeren Gewebe als Lösungen aufzufassen sind, seitdem die neuere Chemie ausser den flüssigen auch feste Lösungen kennt. Es war deshalb zu erwarten, dass die Fortschritte, welche man in der Erkenntnis des Wesens der Lösungen machte, auch befruchtend auf die Physiologie einwirken, und dass zwei wissenschaftliche Errungenschaften ersten Ranges, die Theorie der Lösungen von van't Hoff und die Theorie der elektrolytischen Dissociation von Svante Arrhenius, durch welche unsere Anschauungen vom Zustande der Stoffe in Lösungen in vollkommen neue Bahnen gelenkt worden sind, für gewisse Gebiete der physiologischen Chemie einen Wendepunkt bedeuten würden. Obwohl die Zahl der Forscher, welche diese Theorieen für die Lösung physiologisch-chemischer und allgemeinphysiologischer Probleme nutzbar zu machen versuchten, noch relativ klein ist, und wenn auch die Ergebnisse ihrer Untersuchungen vielfach noch sehr lückenhaft sind, so lässt sich doch schon jetzt mit Bestimmtheit sagen, dass viele der zahllosen Widersprüche und Unklarheiten, denen man in der physiologischen Litteratur so häufig begegnet, nur auf Grund dieser neueren Anschauungen gelöst werden können. Bisher nahm man an, dass in einer wässerigen Lösung, z. B. in einer Kochsalzlösung, neben den Wassermolekeln Chlornatrium-Molekeln enthalten sind. Da aber eine solche Lösung den elektrischen Strom leitet, und da deren osmotischer Druck grösser ist, als den molekularen Verhältnissen entspricht, so nimmt man nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation oder der „Ionentheorie" an, dass in einer Kochsalzlösung nicht sämtliches Salz in der Form von $NaCl$-Molekeln enthalten ist, sondern dass die Mehrzahl der letzteren in elektrisch geladene Teilstücke, die Natrium-Ionen (Na-Ionen) und die Chlor-Ionen (Cl-Ionen), zerfällt, welche den Transport der Elektrizität beim Durchgange eines elektrischen Stromes vermitteln, und deren jedes den osmotischen Druck der Lösung in demselben Grade beeinflusst, wie eine intakte Molekel. Dieser Vorgang der Spaltung der Kochsalz-Molekeln in elektrisch geladene Ionen, welcher stets mit dem Auflösen des Salzes in Wasser verbunden ist und ohne jede Zuführung der Elektrizität von aussen vor sich geht, findet bei sämtlichen Salzen, Säuren und Basen statt, Stoffen, deren wässerige Lösungen den elektrischen Strom leiten, und welche man deshalb mit dem gemeinsamen Namen „Elektrolyte" bezeichnet. So zerfällt das salpetersaure Silber $AgNO_3$ in das positive Silber-Ion (Ag-Ion) und in das negative Salpetersäure-Ion (NO_3-Ion), das chlorsaure Kalium in das positive Kalium-Ion (K-Ion) und das negative Chlorsäure-Ion (ClO_3-Ion). Die Säuren sind dadurch charakterisiert, dass sie sämtlich in wässeriger Lösung positive Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) abspalten, unter gleichzeitiger Bildung eines für jede Säure charakteristischen negativen Ions. Die Ionen der Salzsäure sind die positiven Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und die negativen Chlor-Ionen (Cl-Ionen), diejenigen der Salpetersäure die positiven Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und die negativen Salpetersäure-Ionen (NO_3-Ionen), und die der Essigsäure die positiven Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und die negativen Essigsäure-Ionen ($CH_3 \cdot COO$-Ionen). Die Basen sind Verbindungen, welche in wässeriger Lösung negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) neben den für jede Base spezifischen positiven Ionen abspalten. So enthält die Kalilauge ausser den negativen Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) positive Kalium-Ionen (K-Ionen), die Natronlauge positive Natrium-Ionen (Na-Ionen) und die wässerige Ammoniaklösung positive Ammonium-Ionen (NH_4-Ionen). Die „Stärke" der Säuren und Basen richtet sich nach dem Dissociationsgrade dieser Verbindungen. Eine Säure oder eine Base ist um so stärker, je grösser die Konzentration der positiven Wasserstoff-Ionen oder negativen Hydroxyl-Ionen in ihrer wässerigen Lösung ist, wenn gleiche molekulare Mengen dieser Verbindungen gelöst werden. So ist die Essigsäure eine ungefähr hundertmal schwächere Säure als die Salzsäure, und das Ammoniak eine ungefähr hundertmal schwächere Base als die Kalilauge.

Obgleich diese neue Auffassung vom Zustande der Stoffe in Lösungen, gegenüber unserer bisherigen Anschauung, wegen der angenommenen Spaltung der Molekeln und des Heranziehens neuer hypothetischer Hilfsstoffe, der Ionen, eher einen Rückschritt als einen Fortschritt zu bedeuten scheint, lässt sich doch an einer Reihe von praktischen Beispielen zeigen, dass uns die Ionen-Theorie die Mittel und Wege an die Hand giebt, die Zusammensetzung verschiedener, bisher ungenügend erforschter Körperflüssigkeiten zu ermitteln, und dass sie uns in den Stand setzt, komplizierte physiologisch-chemische Vorgänge auf einfache, wohlbekannte Gesetze zurückzuführen und für die physiologische Wirkung vieler Stoffe eine einheitliche und ungezwungene Erklärung zu geben. So bedeutete es einen prinzipiellen Fortschritt, als vor einigen Jahren St. Bugarszky und

1) Vereinigte Sitzung der beiden Hauptgruppen, Mittwoch, 25. September 1901. Ausführlich erschienen im Verlag von Franz Pietzcker, Tübingen.



F. Tangl bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung des Blutserums durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche sich mit Hilfe der von Ernst Beckmann konstruierten Apparate in kurzer Zeit mit grosser Genauigkeit ausführen lässt, die Gesamtkonzentration der gelösten, nicht dissociierten Molekeln und der Ionen ermittelten und die Konzentration der letzteren durch elektrische Leitfähigkeitsversuche feststellten. Eine ähnliche Untersuchung hat fast gleichzeitig Hans Koeppe über den Salzgehalt der Frauen- und Kuhmilch ausgeführt. Seitdem Réaumur als einer der ersten um die Mitte des 18. Jahrhunderts den Magensaft von Tieren auf seine Acidität untersuchte, ist die Zahl der darüber veröffentlichten Arbeiten auf mehrere Hunderte angewachsen. Trotzdem ist es bisher nicht möglich gewesen, die Konzentration der Säure im Magensaft in absoluten Zahlen anzugeben. Die Ursache dieses Misserfolges liegt neben der Unzulänglichkeit der Untersuchungsmethoden vor allem in der Fragestellung. Nachdem man in Erfahrung gebracht hatte, dass der Mageninhalt zur regelrechten Verdauung der Speisen sehr stark sauer reagieren muss, war man vor allem darauf bedacht, die „freie Salzsäure" quantitativ zu bestimmen. Ueber den Begriff der „freien Salzsäure" herrschten indessen fast ebensoviele Ansichten, als es Untersuchungsmethoden gab, und eine Klärung dieser verschiedenen Anschauungen wurde noch dadurch um so schwieriger, als die im Magen gleichzeitig anwesenden Eiweissstoffe und Amidoverbindungen, je nach dem Grade der vorhandenen Acidität, verschiedene Mengen der „freien Säure" locker zu binden vermögen, sie aber mehr oder weniger abgeben, wenn die Konzentration der „freien Säure" unter einen gewissen Betrag sinkt. Da also die vorübergehend an Eiweissstoffe und andere Substanzen gebundene Säure ebenfalls an der Verdauung teilnehmen kann, machte man den Vorschlag, nicht die „freie Salzsäure", sondern die „physiologisch wirksame Salzsäure" zu bestimmen. Durch die Einführung dieses neuen Begriffes war wohl ein neuer Gesichtspunkt für die Beurteilung der nach den verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen Resultate geschaffen, nicht aber ein Weg gefunden, die Frage objektiv zu lösen. Die Ionentheorie setzt uns in den Stand, den Begriff der Acidität des Magensaftes in ganz unzweideutiger Weise zu präzisieren: Die Acidität ist identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoff-Ionen. Die exakte Messung derselben lässt sich mit Hilfe einer galvanischen Konzentrationskette bewerkstelligen, deren Theorie von Walter Nernst aufgestellt wurde. Die Titration lässt sich hierzu nicht benutzen, da gleiche molekulare Mengen der starken Salzsäure und der schwachen organischen Säuren, wie Essigsäure und Buttersäure, gleiche Volumina Kalilauge oder Natronlauge zur Sättigung brauchen. Damit soll nicht in Abrede gestellt werden, dass sich mit Hilfe passend gewählter Indikatoren, wie z. B. Methylviolett, Tropäolin oder Kongorot, welche erst auf eine grössere Wasserstoff-Ionenkonzentration reagieren, für die ärztliche Praxis brauchbare, vergleichende Werte ermitteln lassen. Ja, es ist wünschenswert, dass diese Methode mit Hilfe der Theorie der Indikatoren weiter ausgebildet wird, welche Wilhelm Ostwald auf Grund der Ionentheorie aufgestellt hat und die es ermöglicht, die zahlreichen Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie nach einem einheitlichen Gesichtspunkte zu klassifizieren und die für jeden Indikator charakteristische Empfindlichkeitsgrenze festzustellen. In neuester Zeit hat Rudolf Höber versucht, die Konzentration der Hydroxyl-Ionen im Blut, also dessen Alkalescenz, zu bestimmen, indem er defibriniertes Rinderblut mit verdünnter Natronlauge, bezw. Salzsäure von bestimmtem Gehalt zu einer galvanischen Konzentrationskette verband und die elektromotorische Kraft des auftretenden galvanischen Stromes ermittelte. Wenn auch die bei diesen ersten Versuchen erhaltenen Zahlen noch mit recht grossen Fehlern behaftet sind, so zeigen sie doch die prinzipielle Brauchbarkeit der Methode. Die Eigenschaft der Eiweissverbindungen, mit stärkeren Säuren lockere, salzartige Verbindungen zu bilden, welche für die Pepsinverdauung sehr wichtig sind, hat vor mehreren Jahren John Sjöqvist auf Grund der Ionentheorie klargelegt und mit Hilfe von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen quantitativ bestimmt. Einige Jahre später (1898) haben Stefan Bugarszky und Leo Liebermann das Bindungsvermögen eiweissartiger Stoffe für Salzsäure, Natriumhydroxyd und Kochsalz durch die Messung der elektromotorischen Kräfte in galvanischen „Gasketten" und durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Die nach diesen, voneinander unabhängigen Methoden gefundenen Werte stimmen ganz befriedigend überein und sind insofern ein Beweis für die Stichhaltigkeit und Zweckmässigkeit der neueren Anschauungen, als die darauf gegründeten Rechnungen sich der Erfahrung anschliessen.

Paul Grützner hatte gefunden, dass die Kaseïnfällung in der Milch, welche durch äquimolekulare Säurelösungen veranlasst wird, je nach der Stärke der betreffenden Säure quantitativ ganz verschieden ist. Setzt man den Säurelösungen gleichionige Salze zu, wie z. B. der Essigsäure essigsaures Natrium, so wird die Menge des ausgefällten Kaseïns geringer, obwohl bekanntlich die Salze die Ausfällung von Eiweisskörpern im allgemeinen unterstützen. Wie war diese merkwürdige Erscheinung zu erklären? Die Ionentheorie giebt auf diese Frage folgende Antwort: die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in der wässerigen Lösung einer mittelstarken oder schwachen Säure muss nach dem Massenwirkungsgesetze durch den Zusatz eines gleichionigen Salzes geringer werden, und deshalb wird die Fähigkeit der Säure, das Kaseïn auszufällen, auch geringer. Mit Rücksicht auf die grosse Bedeutung, welche dem Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze im Blute, im Harn und in den Gewebsflüssigkeiten zukommt, da verschiedene häufig auftretende und besonders schmerzhafte Krankheiten auf einer pathologischen Abscheidung der Harnsäure und ihrer Salze im Körper beruhen, haben Wilhelm His d. J. und Theodor Paul begonnen, das Verhalten dieser Stoffe in Lösungen vom Standpunkte der Ionentheorie einer systematischen Untersuchung zu unterziehen. Sie fanden u. a. in



Uebereinstimmung mit den Lehren der Ionentheorie, dass die Abscheidung eines schwerlöslichen harnsauren Salzes aus einer Lösung nicht nur von der Löslichkeit des betreffenden Salzes abhängt, sondern dass die gleichzeitig in der Lösung anwesenden Salze, welche mit jenem ein Ion gemeinsam haben, eine beträchtliche Löslichkeitsverminderung veranlassen können. So löst sich z. B. das saure harnsaure Natrium in Wasser von Zimmertemperatur im Verhältnis von 1 : 1130, in einer physiologischen Kochsalzlösung dagegen, welche nur 7 g Chlornatrium im Liter enthält, erreicht die Löslichkeit nicht einmal das Verhältnis 1 : 11000, da die Dissociation des Natriummuriats durch die Natrium-Ionen des Kochsalzes erheblich vermindert wird. Eine weitere Ueberlegung zeigte, dass die zur Zeit noch ganz allgemeine Vorstellung irrig ist, wonach die Darreichung von Lithium-, Piperazin-, Lysidin- und ähnlichen Präparaten, deren harnsaure Salze in Wasser leicht löslich sind, im Organismus eine Umsetzung mit den abgelagerten schwerlöslichen harnsauren Salzen und die Bildung der leichtlöslichen Verbindung veranlassen könne.

In innigem Zusammenhange mit der Konstitution einer Lösung steht auch ihre physiologische Wirkung, und da die Salze, Säuren und Basen in wässeriger Lösung mehr oder weniger in Ionen zerfallen, muss sich auch deren physiologische Wirkung aus derjenigen der nicht dissociierten Molekeln und der Ionen zusammensetzen. Thatsächlich haben zahlreiche Beobachtungen diese Erwartung bestätigt. So besitzen nach den Versuchen Wilhelm Pfeffers die verschiedenen äpfelsauren Salze, deren wässerige Lösungen sämtlich das Aepfelsäure-Ion enthalten, die gleiche anlockende Wirkung auf Schwärmsporen von Algen, während die nicht dissociierenden Aepfelsäure-Ester diese Eigenschaft nicht zeigen. Dreser prüfte die Giftwirkung von Quecksilbersalzen auf Hefezellen, Frösche und Fische und fand, dass das Kaliumquecksilberhyposulfit viel langsamer und schwächer wirkte, als Cyan-, Succinimid- und Rhodanquecksilber, obgleich der Quecksilbergehalt in allen Lösungen gleich gross war. Er führte das abnorme pharmakodynamische Verhalten des Kaliumquecksilberhyposulfits auf die geringe Konzentration der Quecksilber-Ionen in dessen wässeriger Lösung zurück. Bei Gelegenheit einer ausgedehnten, unter Zugrundelegung der neueren physikalisch-chemischen Theorieen angestellten Untersuchung über das Verhalten der Bakterien zu chemischen Stoffen aller Art haben Bernhard Krönig und Theodor Paul geprüft, ob die Giftwirkung von Metallsalzen, Säuren und Basen im Zusammenhange mit deren elektrolytischer Dissociation stehe. Diese Untersuchung war um so interessanter, als Behring den in schroffstem Gegensatz zu dieser Annahme stehenden Satz aufgestellt hatte, dass z. B. „der desinfizierende Wert der Quecksilberverbindungen im wesentlichen nur von dem Gehalt an löslichem Quecksilber abhängig ist, die Verbindung mag sonst heissen wie sie wolle“. Redner zeigt an der Hand zahlreicher Tabellen, dass diese Ansicht Behrings vollständig mit den Thatsachen im Widerspruch steht. So wurde die keimtötende Kraft der Halogenverbindungen des Quecksilbers, von denen wir wissen, dass sie verschieden stark dissociiert sind, sehr verschieden gefunden, und zwar entsprach sie ganz dem elektrolytischen Dissociationsgrade dieser Salze. Auch bei den Silber- und Goldsalzen liess sich ähnliches beobachten: die gut dissociierenden Verbindungen wirkten sehr stark, die komplexen Salze dagegen, in deren wässeriger Lösung die Konzentration der Metall-Ionen nur gering ist, waren viel weniger giftig. Die Giftwirkung der Säuren und Basen entsprach im allgemeinen der Konzentration der Wasserstoff-Ionen, resp. Hydroxyl-Ionen. Auch die Aenderung des Dissociationszustandes von Metallsalzen, welche der Zusatz eines gleichionigen anderen Salzes bewirkt, kam bei der Giftwirkung sehr schön zum Ausdruck. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Scheurlen und Spiro, welche die Giftwirkung von Quecksilber- und Eisenverbindungen auf Bakterien prüften, und Louis Kahlenberg und seine Mitarbeiter, welche Salze, Säuren und Basen verschiedenen Dissociationsgrades auf Pflanzenkeime einwirken liessen und die Konzentration der Lösungen bestimmten, welche diese Keime innerhalb einer gewissen Zeit abtötete. Die Untersuchungen von H. L. Stevens, J. F. Clark und anderen, welche zum Teil zu anderen Ergebnissen führten, stehen mit der Ionentheorie nicht im Widerspruch, da diese Autoren die entwicklungshemmende Wirkung verschieden dissociierter Elektrolyte prüften und hierbei, wie B. Krönig und Th. Paul, nachgewiesen haben, dass nur die Gesamtkonzentration des in Lösung befindlichen Stoffes ohne Rücksicht auf seine Dissociation maassgebend ist.

Mit Rücksicht auf diese letztgenannten und andere Untersuchungen, welche die Anwendung der Ionentheorie auf physiologische Vorgänge betreffen, weist Redner darauf hin, dass man bei Deutung von Versuchen an höher organisierten Lebewesen, und besonders beim Tierexperiment, mit grosser Vorsicht zu Werke gehen muss, da hierbei noch eine Reihe anderer Faktoren, als lediglich der Dissociationsgrad der Stoffe und die Eigenschaften der Ionen, maassgebend sind. Zu verurteilen ist ferner die sich in neuerer Zeit besonders in Deutschland geltend machende Unsitte, die neueren physikalisch-chemischen Theorieen für die Anpreisung von Heilmitteln und besonders für die Wirksamkeit der Heilquellen zu verwenden. Durch solche und ähnliche Gepflogenheiten kann und muss die Bedeutung der neueren Anschauungen in Misskredit gebracht werden.

Als letzter Redner der Sitzung verbreitet sich

His jun.-Leipzig

Ueber die Bedeutung der Ionentheorie in der klinischen Medizin.

Der tierische und menschliche Körper besteht aus halbfesten Elementen, den Zellen und den sie umgebenden Flüssigkeiten, dem Blut und der Lymphe. Beide befinden sich in einem Wechselaustausch gelöster organischer und anorganischer Bestandteile. Dieser Wechselaustausch wird teils durch rein physikalische



Kräfte, teils durch gewisse, den Zellen innewohnende vitale Eigenschaften geregelt. Eine Erkrankung der Zellen muss sich in einer Aenderung dieser vitalen Kraftäusserungen zu erkennen geben: diese Kraftäusserungen sind ein Maass der physiologischen Zellfunktion. Sie lassen sich von den rein physikalischen Kräften um so leichter sondern, je genauer diese bekannt sind. Für die Austauschvorgänge im Körper sind am wichtigsten die Gesetze der Osmose und Diffusion. Diese Gesetze sind aber erst verständlich geworden seit Aufstellung der Lösungstheorie durch van't Hoff und der Dissociations- und Ionentheorie durch Svante Arrhenius. Diese ungemein fruchtbaren Theorieen stellen den durch die Thatsachen aufs beste gestützten Satz auf, dass gewisse Eigenschaften einer Lösung, wozu der bei den Austauschvorgängen im Körper überall wirksame osmotische Druck gehört, nicht von der Art, sondern von der Konzentration der gelösten Moleküle allein abhängen, und dass die Bestandteile, in welche die Elektrolyte in Lösung zerfallen, die Ionen, den Molekülen in dieser Beziehung gleichwertig sind. Die Anwendung dieser Theorie auf die Physiologie lässt in der That eine grosse Anzahl von Austauschvorgängen im lebenden Körper verständlich werden, allein die Vorgänge in diesem sind in ihrer Gesamtheit so überaus verwickelt, dass zunächst nur die Grundlagen zu einer allgemeinen Orientierung als gegeben gelten können.

Zuletzt besprach Prof. His die Bedeutung der physikalisch-chemischen Methoden und Anschauungen für die Lehre von der Resorption im Darm, Magen und den serösen Höhlen, die Lymphbildung und Darmabsonderung, ging näher ein auf die Anwendung der Gefrierpunktbestimmung für die Beurteilung der Nierenthätigkeit und gelangte zu dem Schluss, dass die physikalische Chemie in der praktischen Medizin voraussichtlich noch wichtige Erfolge zeitigen werde, dass aber die Anwendung in der allgemeinen Praxis nur mit grosser Reserve und vorsichtiger Kritik zu empfehlen sei und zunächst noch einer sorgfältigen, exakt wissenschaftlichen Durcharbeitung bedürfe.

Zur Diskussion meldete sich zunächst Ostwald-Leipzig. Er führte aus, dass in den biologischen Wissenschaften eine Zeit lang eine Art „Verzweiflungsstimmung" geherrscht habe. Mit Hilfe von Chemie und Physik habe man sich auf allerlei Probleme und Arbeiten gestürzt, allein schliesslich seien die betretenen Wege ausgegangen gewesen, es bestand der Eindruck, mit Chemie und Physik komme man nicht zu Ende. Man habe dann wieder die Dinge mit „vital" bezeichnet. Die vitalen Kräfte sind nach Redner diejenigen, welche man noch nicht bewältigt hat. Zwischen ihnen und den anderen besteht kein absoluter Unterschied, sondern nur ein von der Zeit abhängiger. Wenn die Biologen auf eine Erklärung „vitaler" Vorgänge verzichten zu müssen glauben, so trauen sie sich zu wenig, den Chemikern und Physikern zu viel zu. Für letztere ist manches auf biologischem Gebiete gewachsen, z. B. die Auffindung des osmotischen Druckes durch Pfeffer und de Vries. Mit einem geistreich durchgeführten Vergleich, in welchem Ostwald die Chemiker und Physiker als die Dammbauer einer Eisenbahn bezeichnete, auf welchem dann die Biologen den Zug vorwärts bringen könnten, schloss Redner seine interessanten Ausführungen.

Als letzter Redner der Sitzung, die erst nach vierstündiger Dauer nach kurzen Schlussworten des I. Vorsitzenden ihr Ende nahm, erhob sich van't Hoff-Charlottenburg zu einer das Befruchtungsproblem betreffenden Bemerkung. Nach den Untersuchungen Löbs über die Befruchtung spielen bei derselben physikalisch-chemische Vorgänge eine Rolle. Es sei ihm nun durch den Boverischen Vortrag die Idee gekommen, dass die Veränderungen, welche das Ei vor und nach dem Eintritt des Spermatozoons zeige, vielleicht durch Aenderungen des osmotischen Druckes entständen, speziell die Vorbuchtung und nachherige Einziehung an einer Stelle des Eies, wobei die Absonderung eines Eiweiss koagulierenden Enzyms durch das Spermatozoon eine Rolle spielen könnte.

(Schluss folgt.)

SPRECHSAAL.

Bemerkungen zu der Veröffentlichung des Herrn Walther Löb: Pyrogenetische Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes.

Von A. Kühne-Dresden.

In Heft 66 dieser Zeitschrift veröffentlichte Herr Walther Löb eine Arbeit über pyrogene Reaktionen und Synthesen mittels des elektrischen Stromes. Unter anderem teilte er in dieser Veröffentlichung das Resultat der Versuche mit, die er mit CCl_4 angestellt hat. Schon im August 1900 habe ich auf Anregung des Herrn Dr. Thiele, hier, ähnliche Versuche vorgenommen, um Aufklärung über eine andere, hier nicht zur Diskussion stehende Reaktion des CCl_4 zu erlangen. In einem dreifach tubulierten Kolben wurde ein dünner Kohlestab zwischen zwei stärkere Kohlecylinder eingespannt, die die beiden seitlichen Tuben durchsetzten. Der obere Tubus diente zur Aufnahme eines Rückflusskühlers. Als der dünne Kohlestab elektrisch zum Glühen erhitzt wurde, trat eine lebhafte Zersetzung des CCl_4 unter Chlorabspaltung ein. Aus dem Reaktionsprodukte konnten leicht C_2Cl_6 und C_6Cl_6 gewonnen werden. Der Nachweis der Entstehung von C_2Cl_4 gelang hingegen, im Gegensatze zu den Resultaten des Herrn Löb, bei keinem der Versuche. Die Versuchsbedingungen scheinen auch wesentlich verschieden gewesen zu sein; Herr Löb zeichnet in der Fig. 326 die glühende Drahtspirale über der Flüssigkeit, bei meinen Versuchen befand sich der glühende Kohlefaden im flüssigen CCl_4. Da Herr Walther Löb schon im 6. Heft dieses Jahrganges der Berliner Berichte eine vorläufige Mitteilung über pyrogenetische Reaktionen mittels des elektrischen Stromes veröffentlichte, worin er die Zersetzungen beschrieb, die Wasser, Methylalkohol, Eisessig, Benzol und Naphthalin im Kohle-

lichtbogen und Methylalkohol, Benzol, Anilin und Nitrobenzol bei Benutzung glühender Metalldrähte (Eisen, Platin, Nickel u. s. w.) ergaben, gab ich in einem Briefe vom 25. April 1901 Herrn Löb Kenntnis davon, dass ich derartige Versuche unter Benutzung glühender Kohlestäbchen ausgeführt habe. Herr Löb teilte mir in einem Antwortschreiben vom 27. April hierauf mit, dass er von Chlorkohlenstoffen nur das Chloroform bisher geprüft habe und den CCl_4 nicht untersuchen wolle. Diese Versicherung ist mit Grund gewesen, dass von einer Veröffentlichung der erhaltenen Resultate bisher Abstand genommen wurde. Nachdem aber Herr Löb in seiner letzten Arbeit ohne irgend welche Bezugnahme auf meine ihm gemachten Mitteilungen, und ohne mir davon Kenntnis zu geben, dass er sein Versprechen zurückziehen müsse, dieses Gebiet betreten hat, sehe ich mich trotz der Versicherung des Herrn Löb, dass diese Mitteilung nur vergessen worden sei (Schreiben des Herrn Löb vom 6. Oktober 1901), veranlasst, obigen Thatbestand öffentlich zur Sprache zu bringen.

(Eingegangen: 18. Oktober.)

An die Redaktion der Zeitschrift für Elektrochemie.

In seiner obigen Bemerkung zu meiner Arbeit bringt Herr A. Kühne aus Dresden den in jeder Beziehung vollkommen gleichgültigen „Thatbestand öffentlich zur Sprache", dass ich eine briefliche Mitteilung, zu welcher für mich keinerlei Verpflichtung vorlag, vergessen habe. Als ich nach meiner Publikation in den Chemischen Berichten die Nachricht von der Thätigkeit des Herrn Kühne mit der Aufforderung erhielt, ihm die Priorität in der Benutzung glühender Kohlenfäden zuzugestehen und eine diesbezügliche Bemerkung in meiner demnächstigen Veröffentlichung zu machen, antwortete ich unter Zurückweisung seiner Prioritätsansprüche am 2. Mai, ich würde in Methodik und Ergebnissen bei meinen Mitteilungen mich ganz in meinem speziellen Arbeitsgebiete halten, und überlasse es daher ihm, seine Methoden und Resultate selbst zu publizieren.

Ich hatte nach Abschluss meiner Versuche mit dem Chloroform zunächst nicht vor, andere Chlorkohlenwasserstoffe zu untersuchen, was ich Herrn Kühne aus eigener Initiative wissen liess; im Laufe der weiteren Untersuchung musste ich aus Gesichtspunkten, die mir zur Zeit der Korrespondenz mit Herrn Kühne fern lagen, auf den Tetrachlorkohlenstoff zurückkommen. Von einem „Versprechen" meinerseits Herrn Kühne gegenüber war gar keine Rede; es handelte sich lediglich um eine Absicht, die ich aus wissenschaftlichen Gründen hegte, und die ebenso aus wissenschaftlichen Gründen modifiziert werden musste.

Bei der Belanglosigkeit der unbestimmten Mitteilung des Herrn Kühne für meine Untersuchungen vergass ich, ihm von der Aenderung meiner ursprünglichen Absicht Nachricht zu geben, wozu freilich ein sachlicher Grund für mich überhaupt nicht vorlag, da Herr Kühne, wie ich seinen Mitteilungen entnehmen konnte (siehe auch die obige Notiz), nach einer von der meinigen abweichenden Versuchsanordnung andere Probleme verfolgte. Erst nach meiner Publikation wurde ich durch einen Brief des Herrn Kühne an die Korrespondenz mit ihm erinnert; ich forderte darauf Herrn Kühne mit dem höflichen Ausdruck des Bedauerns über meine Vergesslichkeit wiederum auf, doch seine Resultate und Methoden mit der Angabe des Datums seiner Untersuchung zu publizieren — eine Anregung, der Herr Kühne in der obigen Form zu entsprechen beliebte.

Bonn, 29. Oktober 1901. Dr. Walther Löb.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 21. November einschliesslich) zu erheben.

„ 762. Holzmüller, Hans, Chemiker der Antwerp Chemical Works, Hagen i. W., Bergstr. 47; durch Ludwig Wickop.

Ausgetreten.

Nr. 744. Bakeland.

Berichtigung.

Heft 70, S. 970, Spalte 2, Zeile 5 v. u. lies Luther statt Lucher.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 72. 14. November 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE AN KOHLENANODEN.

Von Dr.-Ing. *L. Sproesser*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Fortsetzung.)

a) Versuche in der Kälte.

1. Bei gleicher Lösungskonzentration und Stromdichte.

Bei den Versuchen 1 bis 6 enthielt der Elektrolyt Chlorkalium.

Versuch 1. Platinanode. Temperatur 18 bis 26° C.; Spannung 3,4 bis 3,5 Volt; D_a = 0,043 Amp/qcm.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Lösung n/10 normal an Sauerstoff von Hypochlorit n =	Chlorat n =
1/2	96,5	1,5	2,0	—	—
1	93,6	1,5	4,9	2,88	0,57
1 1/2	91,2	1,1	7,7	—	—
2	83,2	2,2	14,6	5,04	1,39
2 1/2	62,6	1,0	36,4	—	—
3	61,7	2,1	36,2	5,55	2,32
3 1/2	62,5	1,9	35,6	—	—
4	64	1,9	34,1	5,31	5,31

Im Voltameter niedergeschlagen 10,0 g *Cu* = 2,52 g Sauerstoff.

Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 2,02 g,
somit Stromausbeute = 80,2 %,
aus Gasanalyse berechnete Stromausbeute = 79,4 „

Versuch 2. NK I. Temperatur 20 bis 28° C.; Spannung 3,1 Volt; D_a = 0,033 Amp/qcm.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	Kohlensäure-Entwicklung %	Lösung n/10 normal an Hypochloritsauerstoff n =
1/2	82,9	2,3	14,8	—	—
1	76,7	1,2	22,1	—	—
1 1/2	72,9	1,2	25,9	—	—
2	69,2	1,8	29,0	—	—
3	67,5	1,0	31,5	—	—
5	67,8	0,7	31,5	—	—
6	67,5	0,9	31,6	—	—
7	67,5	2,2	30,3	1,5	—
8	69,3	1,2	29,5	1,9	2,49

Im Voltameter niedergeschlagen 19,7 g *Cu* = 4,97 g Sauerstoff.

Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 3,11 g,
somit Stromausbeute = 62,6 % } 7,7 %.
aus Gasanalyse berechnete „ = 70,3 „ }

Um einen Anschluss an die mit Platinanoden schon bekannten Ergebnisse zu erlangen, wurde als Vergleichsversuch der Versuch 1 unter Benutzung einer Platinanode mit der von mir gewählten Versuchsanordnung ausgeführt. Die Anode war 4,1 × 6 qcm gross; somit betrug die Stromdichte 0,043 Amp/qcm. Dieser Unterschied gegen den an den Kohlen eingehaltenen Wert ändert an den Ergebnissen kaum etwas, so dass dieser Versuch mit den Versuchen an Kohle vergleichbar ist. Die Ergebnisse meines Versuchs stehen im Einklang mit dem von E. Müller angegebenen Versuch 5, der unter ähnlichen Bedingungen ausgeführt ist.

Der Versuch 1 ist nur 4 Stunden fortgeführt, während die Versuchsdauer bei den Versuchen 2 bis 5 8 Stunden beträgt. Doch war bei Versuch 1 die Hypochloritkonzentration und die Stromausbeute nach 4 Stunden schon konstant geworden, und in Rücksicht darauf können wir leicht berechnen, dass wir bei Fortsetzung des Versuchs während 8 Stunden eine Stomausbeute von 72 % erhalten hätten.

Versuch 2 bis 6 sind an Kohlen ausgeführt. Taucht man die trockenen Kohlen in die Lösung, so bemerkt man meist, wie durch die in die Poren der Kohlen eindringende Lösung die Luft daraus verdrängt wird und in Bläschen aus der Kohle entweicht. Bei Retortenkohlen ist die Erscheinung nicht oder nur schwach zu sehen, bei Kunstkohlen ist sie oft sehr lebhaft. Wird dann der Strom geschlossen, so tritt die Gas-

Versuch 3. NK II. Temperatur 19 bis 26° C.; Spannung 3,7 bis 3,8 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	Sauerstoffentwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Lösung n/10 normal an Hypochloritsauerstoff n =
1/2	83,4	5,6	11,0	—	—
1	77,9	4,0	18,1	—	—
1 1/2	72,1	3,3	24,6	—	—
2	65,5	3,5	32,0	—	—
3	65,4	3,0	31,6	—	—
4	65,9	3,1	31,0	—	2,74
6	64,5	3,5	32,0	—	—
7	68,7	2,8	28,5	2,1	—
8	68,3	4,0	27,7	3,5	2,23

Im Voltameter niedergeschlagen 20,5 g *Cu* = 5,18 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 3,01 g,
somit Stromausbeute = 58,1 % } 11,2 %.
aus Gasanalyse berechnete „ = 69,3 „ }

Versuch 4. NK III. Temperatur 17 bis 26° C.; Spannung 3,8 bis 3,6 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Lösung n/10 normal an Hypochloritsauerstoff n =
1/2	88,3	2,1	9,6	—	—
1	78,6	2,7	18,7	—	—
2	68,7	2,6	28,7	—	2 63
2 1/2	65,7	3,0	31,3	—	—
3	64,3	3,4	32,2	—	—
4	63,7	3,1	33,2	—	2,63
5	68,3	1,5	30,2	—	—
6	65,5	2,0	32,5	—	2,47
7	65,0	3,5	31,5	1,7	—
8	65,7	3,2	31,1	1,2	2,41

Im Voltameter niedergeschlagen 20,7 g *Cu* = 5,22 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 3,16 g,
somit Stromausbeute = 60,6 %, }
aus Gasanalyse berechnete „ = 69,3 „ } 8,7 %.

Versuch 5. KK I. Temperatur 17 bis 25° C.; Spannung 3,6 bis 3,5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Lösung n/10 normal an Hypochloritsauerstoff n =
1/2	88,4	4,1	7,5	—	—
1	81,6	4,2	14,2	—	—
1 1/2	74,0	4,5	21,5	—	—
2	73,3	2,8	23,9	—	3,09
2 1/2	69,9	3,3	26,7	—	—
3	69,6	3,4	26,7	—	—
4	66,1	4,0	29,9	—	4,09
6	63,4	4,4	32,2	—	—
8	63,4	4,2	32,4	—	4,42

Im Voltameter niedergeschlagen 20,6 g *Cu* = 5,18 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 2,93 g,
somit Stromausbeute = 56,6 %, }
aus Gasanalyse berechnete „ = 70,6 „ } 14 %.

Versuch 6. KK II. Temperatur 19 bis 24° C.; Spannung 3,6 bis 3,5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Lösung n/10 normal an Hypochloritsauerstoff n =
1/2	91,4	3,2	5,4	—	1,66
1	87,9	2,3	9,8	—	2,30
1 1/2	84,1	2,0	13,9	—	—
2	80,9	1,9	17,2	—	—
2 1/2	78,8	2,6	18,6	—	—
3	75,5	1,9	22,6	—	4,17
3 1/2	74,2	2,1	23,7	—	—
4	74,7	2,0	23,3	—	4,47
6	73,6	1,9	24,5	1,0	4,46
8	73,9	2,4	23,7	2,9	3,90

Im Voltameter niedergeschlagen 19,6 g *Cu* = 4,94 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen Sauerstoff 2,93 g,
somit Stromausbeute = 59,3 %, }
aus Gasanalyse berechnete „ = 78 „ } 18,7 %.

entwicklung an der Anode erst verschiedene Sekunden später auf als an den Kathoden. Zuerst treten grössere Bläschen aus dem Innern der Kohle heraus; es ist dies wohl noch im Innern der Kohle enthaltene Luft. Nach kurzer Zeit aber scheinen nur noch kleine Bläschen an der Oberfläche der Kohlen aufzuperlen. Je nach der Beschaffenheit der Kohlen trübt sich die Lösung nach einiger Zeit, indem aus den Kohlen Aluminiumoxyd und Eisenoxyd in Flocken sich abscheidet, wozu dann noch abfallende Kohlenpartikel kommen. Diese Verunreinigungen setzen sich teils zu Boden, teils werden sie in der Lösung infolge der Gasentwicklung herumgewirbelt, so dass diese undurchsichtig erscheinen kann. Lässt man nach Beendigung der Elektrolyse die Flüssigkeit einige Zeit stehen, so setzen sich die Niederschläge leicht ab und die Lösung ist wieder völlig klar.

Wurde der Elektrolyt nach Beendigung der Elektrolyse einige Zeit stehen gelassen, so kam es öfters vor, dass das gebildete Kaliumchlorat sich aus der Lauge abzuscheiden begann; aber nicht in den gewöhnlichen Krystallschuppen, sondern es bildeten sich prächtige Krystallbüschel aus centimeterlangen Krystallfäden. Die Erscheinung ist offenbar die Folge von geringen organischen Verunreinigungen, denn krystallisiert man die Körper um, so erhält man die gewöhnlichen Krystalle von Kaliumchlorat.

Bei den Retortenkohlen roch die Endlauge schwach nach unterchloriger Säure; bei den beiden Kunstkohlen hatte die Lauge einen eigentümlichen, harzartigen Geruch.

Um diese Versuchsergebnisse sicherzustellen und um mich zu überzeugen, ob die Kohlen auch bei weiterer Benutzung gleichmässige Resultate ergeben, sind neben jedem dieser Versuche noch zwei vierstündige Parallelversuche angestellt worden. Ein solcher Versuch war z. B. der Versuch 2a mit NK I, von dem die Kurven für Sauerstoffentwicklung, Hypochlorit- und Chloratbildung aufgestellt wurden. Bei den Retortenkohlen waren die Versuche übereinstimmend mit den achtstündigen Versuchen, bei den Kunstkohlen stimmte die Ausbeute auch überein, dagegen zeigten sich in der Hypochloritkonzentration kleine Schwankungen.

Um die Reaktion des Elektrolyten zu prüfen, wurde zuerst das Hypochlorit mit neutralem

Wasserstoffsuperoxyd zerstört und dann Phenolphtaleïn zugesetzt. War die Lösung sauer, so trat infolge der Anwesenheit des Chromats und überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds durch Ueberchromsäure eine braune Färbung ein, bis die Lösung durch Zusatz von Alkali wieder die gelbe Farbe des Chromats annahm. Die Säuerung, die von Kohlensäure herrührt, lässt sich so natürlich nur qualitativ bestimmen. Bei der Elektrolyse an Retortenkohlen war stets saure Reaktion des Elektrolyten zu beobachten.

Eine alkalische Reaktion dagegen trat teilweise an den Kunstkohlen auf. Die Titration ist aber auch in diesem Fall nur sehr ungenau, da der Farbenumschlag wegen der Farbe des Chromats nur unscharf zu erkennen ist. Mit KK I wurden die beiden vierstündigen Versuche zuerst angestellt. Beim ersten dieser Versuche erforderten am Schluss 10 ccm des Elektrolyten 3,6 ccm $^1/_{10}$ n. H_2SO_4; beim zweiten reagierte der Elektrolyt kaum noch alkalisch, während er beim dritten, achtstündigen Versuch saure Reaktion angenommen hatte. Bei KK II war nur beim ersten, vierstündigen Versuch schwache alkalische Reaktion zu beobachten, sonst reagierte die Endlauge sauer.

Die während der Versuche entweichenden Chlormengen wurden in Jodkaliumlösung aufgefangen und mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfat titriert, von dem aber höchstens einige Kubikcentimeter nötig waren. Für ein Alkalischwerden des Elektrolyten sind also die entwichenen Chlormengen unerheblich. Dass die Alkalität von einer Absorption von Chlor in den Poren der Kohle herrührt, ist unwahrscheinlich, da diese Erscheinung doch bei der Wiederholung der Versuche gleichmässig auftreten müsste. Wir dürfen somit vermuten, dass hier eine Chlorierung von Bestandteilen der Kohle vorliegt und dass infolge eines solchen Chlorverlustes der Elektrolyt alkalische Reaktion angenommen hat. Bei wiederholter Benutzung der Kohlen überwog dann die Oxydation zu Kohlensäure die Chlorierung, und so verschwand die alkalische Reaktion. Im Zusammenhang mit der schwachen Alkalität steht die höhere Hypochloritkonzentration an den Kunstkohlen, gegenüber den Retortenkohlen.

Die Kohlen sahen nach diesen Versuchen nur wenig angegriffen aus. Ein Angriff gab sich zu erkennen, indem die Kohlen auf ihrer Oberfläche sich rauher anfühlen liessen und mit dem Finger lose anhängendes Kohlenpulver abgewischt werden konnte.

Die Ausbeute an wirksamem Sauerstoff ist bei Kohlen durchweg geringer als am Platin. Die Ausbeute ist von 72 % am Platin (wie sie sich in 8 Stunden ergeben hätte) auf 63 % an NK I und 57 % an KK I gesunken. Die Gesamtsauerstoffentwicklung, die an Platin in 8 Stunden etwa 26 % betragen würde, ist bei den Retortenkohlen fast übereinstimmend 28 %, bei KK I beträgt sie 26 %, bei KK II nur 20 %.

Zu diesem Verlust durch Sauerstoffentwicklung kommt aber noch an Kohlen — von der an Platin und Kohle gleichbleibenden geringen Reduktion sehen wir beim Vergleich ab — der Stromverlust, der in einem Angriff der Kohlen beruht und der bei den einzelnen Kohlen verschieden ist, wie Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

Bez. der Kohlen	NK I	NK II	NK III	KK I	KK II
Angriff der Kohlen	8 %	11 %	9 %	14 %	19 %

Worin der Angriff der Kohlen besteht, darüber lässt sich aus diesen Beobachtungen nichts Bestimmtes angeben. Zum Teil besteht er jedenfalls aus Kohlensäurebildung, die meist in den letzten Versuchsstunden beobachtet wurde. Dass die Differenz zwischen dem gefundenen Ausbeutewert und dem aus den Werten der Gasanalysen berechneten nicht in einer Perchloratbildung beruht, davon habe ich mich verschiedentlich überzeugt.

Hervorzuheben ist, dass im Anfang der Elektrolyse an Kohlen stets viel mehr Sauerstoff auftritt als an Platin, obgleich die Hypochloritkonzentration dort sehr viel kleiner ist als hier. An Kohlen ändert die Sauerstoffentwicklung ihren Betrag im Verlauf der Elektrolyse viel weniger als am Platin; die endlichen konstanten Werte sind an Kohle etwas kleiner als an Platin, die Unterschiede sind aber klein im Vergleich zu der beiderseits sich schliesslich ausbildenden Hypochloritkonzentration. Einen vergleichenden Ueberblick über diese Verhältnisse, wie sie z. B. an *Pt* und NK I liegen, gewährt umstehende Tabelle 5.

Im Zusammenhang mit der gleichmässigen Sauerstoffentwicklung an Kohlen steht die That-

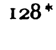




Tabelle 5.

Versuch 1 *Pt*.			Versuch 2a NK I.		
Versuchsdauer Stunden	Hypochloritkonzentration	Sauerstoffentwicklung %	Versuchsdauer Stunden	Hypochloritkonzentration	Sauerstoffentwicklung %
1/2	--	2,0	1/2	—	15,2
1	2,88	4,9	1	1,92	22,1
2	5,04	14,6	2	2,67	30,4
3	5,55	36,2	3	2,75	33,0
4	5,31	34,1	4	2,78	33,5

sache, dass die Stromausbeuten an Kohlen fast gleich sind, ob wir den Versuch 4 oder 8 Stunden fortsetzen. Bei Versuch 2 ist die Ausbeute an wirksamem Sauerstoff in 8 Stunden 63%, beim Versuch 2a und 2b waren die Ausbeuten in 4 Stunden 66 und 64%. Aehnlich liegen die Verhältnisse auch bei den andern Kohlen.

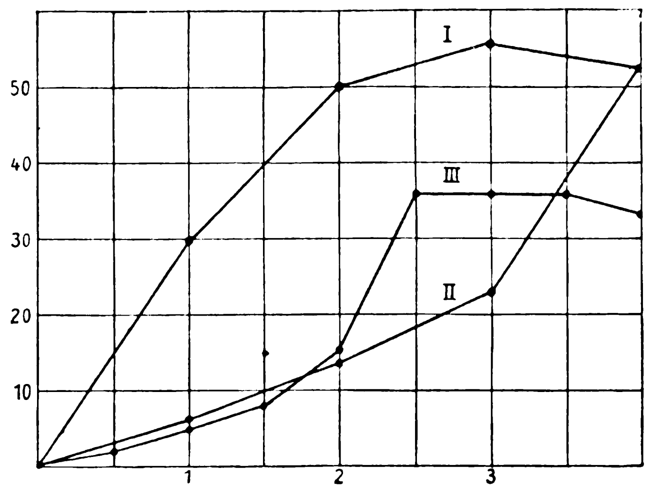


Fig. 354.

Einen Ueberblick über den Zusammenhang zwischen Hypochloritkonzentration, Sauerstoffentwicklung und Chloratbildung gewähren auch die in Fig. 354, 355 und 356 gezeichneten Kurven. Fig. 354 zeigt die Kurven zu Versuch 1 (*Pt*), Fig. 355 zu Versuch 2a (NK I), Fig. 356 zu Versuch 5 (KK I). Abscissen sind für alle Kurven die Zeiten. Kurve I ist für Hypochloritkonzentration, Kurve II veranschaulicht den zeitlichen Verlauf der Chloratbildung. Ordinaten sind dabei die mit 10 multiplizierten Zahlen, die angeben, wie vielfach 0,1 n. die Lösung an Hypochlorit-, bezw. Chloratsauerstoff war. Kurve III giebt die Sauerstoffentwicklung; Ordinaten sind die prozentischen Anteile der Sauerstoffentwicklung an der anodischen Stromarbeit.

2. Bei wechselnder Lösungskonzentration und Stromdichte.

Versuch 7 bis 11 (siehe unten) zeigen den Einfluss der Chloridkonzentration auf die Elektrolyse mit einer Anode von KK II. Statt Chlorkalium wurde Chlornatrium verwendet.

Die Versuche 12 bis 15 geben Aufschluss über den Einfluss verschiedener Chloridkonzentration und verschiedener Stromdichte auf KK VII. Diese Kohle wurde benutzt, da gerade bei ihrer praktischen Verwendung die Stromdichte und die Lösungskonzentration von besonderem Ein-

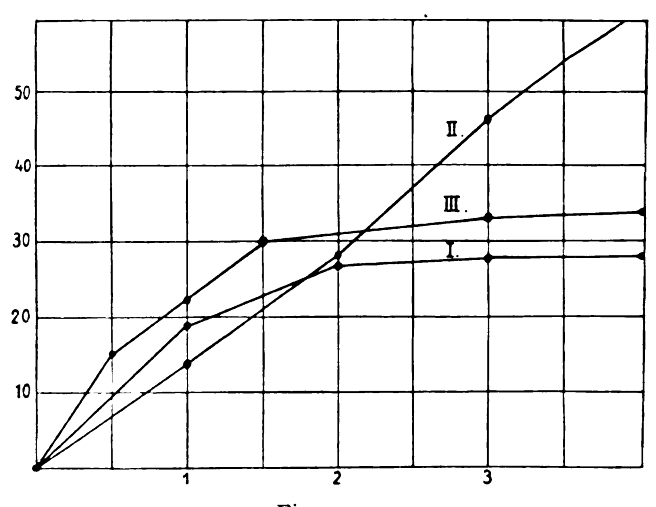


Fig. 355.

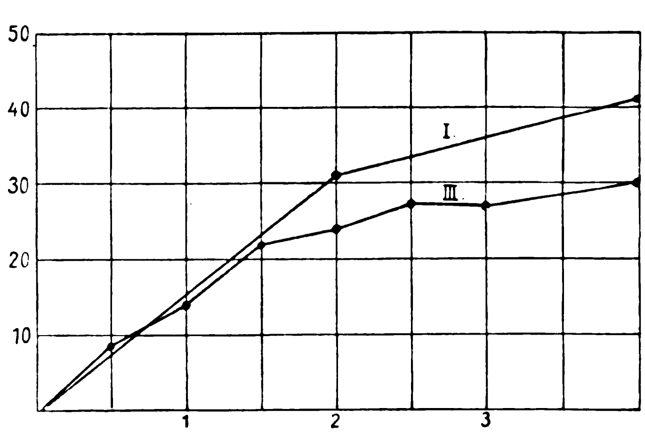


Fig. 356.

Nummer des Versuchs	Versuchsdauer Stunden	100 ccm der Lösung enthielten *NaCl* g	Temperatur während des Versuchs Grad C.	Spannung Volt	*Cu*-Menge im Voltameter niedergeschlagen g	Lösung am Schluss n/10 normal an Hypochloritsauerst n =	Ausbeute an wirksamem Sauerstoff %
Versuch 7	2	28	10—15	3,2—3,5	4,94	3,30	75,9
„ 8	2	14	12—18	3,5—3,8	5,00	3,05	69,4
„ 9	2	7	15—21	3,6—3,7	5,01	2,50	56,7
„ 10	4	28	12—19	3,2—3,5	10,08	5,00	74,1
„ 11	4	7	13—22	3,9—3,8	10,08	1,70	49,0

Versuch 12. KK VII. Temperatur 12 bis 20°, Spannung 3,8 bis 4,0 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 5 g $NaCl$, D_a = 0,025 Amp/qcm.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration [1]
1/2	79,3	—	20,7	—	—
1	75,1	—	24,9	—	1,74
2	69,3	—	30,7	—	—
3	66,7	—	33,3	—	2,48
3 3/4	66,6	—	33,4	1,7	—

Hypochloritkonzentration am Schluss = 2,49.
Im Voltameter niedergeschlagen 8,84 g Cu = 2,23 g O_2.
Die Lauge enthielt wirksamen O 1,33 g,
somit Stromausbeute = 59,5 %
aus Gasanalyse berechnet = 74 „ } 14 %.

Versuch 13. KK VII. Temperatur 15 bis 21°, Spannung 7,4 bis 7,6 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 5 g $NaCl$, D_a = 0,113 Amp/qcm.

Versuchsdauer Minuten	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
15	74,2	—	25,8	—	1,85
30	73,2	—	26,8	—	3,05
45	69,5	0,2	30,3	—	3,77
55	67,5	0,3	32,5	—	—

Hypochloritkonzentration am Schluss = 3,99.
Im Voltameter niedergeschlagen 9,92 g Cu = 2,50 g O_2.
Die Lauge enthielt wirksamen O 1,48 g,
somit Stromausbeute = 59,1 %
aus Gasanalyse berechnet = 77 „ } 18 %.

Versuch 14. KK VII. Temperatur 11 bis 18°; Spannung 3,1 bis 3,4 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 20 g $NaCl$; D_a = 0,025 Amp/qcm.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1/2	86,9	0,7	12,4	—	—
1	82,2	0,5	17,3	—	—
2	74,1	—	25,9	—	3,16
3	70,0	—	30,0	—	3,73
3 3/4	67,7	—	32,3	—	—

Hypochloritkonzentration am Schluss = 3,98.
Im Voltameter niedergeschlagen 8,65 g Cu = 2,18 g O_2.
Die Lauge enthielt wirksamen O 1,64 g,
somit Stromausbeute = 75,2 %
aus Gasanalyse berechnet = 78 „ } 3 %.

fluss sind. Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie bisher, nur hatte die Anode andere Dimensionen; sie war nämlich 6,2 cm breit und 6 cm hoch. Zum Vergleich sind mit einer Platinanode derselben Dimension die Versuche 16 bis 19 angestellt worden.

1) Die Hypochloritkonzentration ist so zu verstehen, wie bisher angegeben.

Versuch 15. KK VII. Temperatur 15 bis 21°, Spannung 5 bis 5,4 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 20 g $NaCl$; D_a = 0,113 Amp/qcm.

Versuchsdauer Minuten	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
15	86,2	0,3	13,5	—	2,74
30	77,5	0,6	21,9	—	4,42
45	71,6	0,3	28,1	—	5,51
55	67,6	—	32,4	—	—

Hypochloritkonzentration am Schluss = 5,64.
Im Voltameter niedergeschlagen 9,78 g Cu = 2,47 g O.
Die Lauge enthielt wirksamen O 1,85 g,
somit Stromausbeute = 74,8 %
aus Gasanalyse berechnet = 81 „ } 6 %.

Versuch 16. Pt. Temperatur 11 bis 21°, Spannung 4,4 bis 4,5 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 5 g $NaCl$; D_a = 0,025 Amp/qcm.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1/2	89,1	—	10,9	1,41
1	83,9	—	16,1	2,36
2	73,9	—	26,1	3,58
3	64,3	—	35,7	—
3 3/4	60,9	—	39,1	-

Hypochloritkonzentration am Schluss = 3,30.
Im Voltameter niedergeschlagen 8,84 g Cu = 2,23 g O.
Die Lauge enthielt wirksamen O 1,69 g,
somit Stromausbeute = 75,6 %
aus Gasanalyse berechnet = 76 „

Versuch 17. Pt. Temperatur 15 bis 34°, Spannung 7,3 bis 7,5 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 5 g $NaCl$; D_a = 0,113 Amp/qcm.

Versuchsdauer Minuten	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
15	86,3	—	13,7	2,46
30	77,6	0,6	21,8	4,04
45	68,3	4,7	27,0	4,73
55	59,9	3,4	37,7	—

Hypochloritkonzentration am Schluss = 4,33.
Im Voltameter niedergeschlagen 9,38 g Cu = 2,37 g O.
Die Lauge enthielt wirksamen O 1,84 g,
somit Stromausbeute = 77,8 %
aus Gasanalyse berechnet = 78 „

Beim Arbeiten mit der höheren Stromdichte von 0,113 Amp/qcm musste der Elektrolyt von aussen durch fliessendes Wasser gekühlt werden, um stärkere Erwärmung zu vermeiden. Zur Erreichung dieser Stromdichte waren 8,5 Amp. nötig. Die Gasentwicklung im Knallgasvoltameter und in der Zelle ist bei dieser Stromstärke sehr lebhaft, weshalb sorgfältig darauf geachtet wurde, die Gase gleichzeitig aufzufangen.

Versuch 18. *Pt.* Temperatur 10 bis 21°, Spannung 3,7 bis 4,0 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 20 g $NaCl$; $D_a = 0{,}025$ Amp/qcm.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1/2	95,1	—	4,9	1,65
1	92,4	—	7,6	2,57
2	81,0	—	19,0	4,15
3	66,7	—	33,3	4,65
3 3/4	63,7	0,3	36,0	—

Hypochloritkonzentration am Schluss = 4,46.
Im Voltameter niedergeschlagen 8,83 g Cu = 2,23 g O.
Die Lauge enthielt wirksamen O 1,79 g,
somit Stromausbeute = 80,1 %,
aus Gasanalyse berechnet = 81 „

Versuch 19. *Pt.* Temperatur 10 bis 20°, Spannung 5,6 bis 6 Volt. Die Lauge enthielt in 100 ccm 20 g $NaCl$; $D_a = 0{,}113$ Amp/qcm.

Versuchsdauer Minuten	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
15	93,9	0,3	5,8	3,20
30	90,4	0,6	9,0	5,58
45	83,2	0,2	16,6	7,47
55	71,9	0,3	27,8	—

Hypochloritkonzentration am Schluss = 7,86.
Im Voltameter niedergeschlagen 9,77 g Cu = 2,46 g O_2.
Die Lauge enthielt wirksamen O 2,18 g,
somit Stromausbeute = 88,4 %,
aus Gasanalyse berechnet = 88 „

Die aus den einzelnen Gasanalysen sich ergebenden Ausbeutewerte sind bei den Versuchen 12 bis 19 durch Interpolation gefunden.

Wir sehen aus den Versuchen 7 bis 11, wie mit dem Sinken der Chloridkonzentration auch ein Fallen der Ausbeute und der Hypochloritkonzentration einhergeht. Besonders gross ist der Sprung zwischen dem Verhalten einer 14 % und 7 % $NaCl$ enthaltenden Chloridlösung.

Dieselben Erscheinungen zeigen die folgenden Versuche. Diese sind besonders anschaulich, da sie eine Gegenüberstellung der an Platin herrschenden Verhältnisse darstellen.

Zu diesen, wie auch meinen übrigen Versuchen möchte ich bemerken, dass sie einen Vergleich der zu den Versuchen nötigen Spannung nicht zulassen. Bei der Stromzuführung zu den Kohlen treten infolge verschiedener Umstände stets Uebergangswiderstände auf, während am Platin die dünnen Zuleitungsdrähte zur Anode namentlich bei höheren Stromstärken einen beträchtlichen Widerstand bieten können. Im allgemeinen aber scheint unter gleichen Bedingungen an Kohle eine geringere Spannung nötig zu sein als an Platin.

Der allgemeine Gegensatz zwischen der Elektrolyse an Kohle und Platin tritt bei KK VII wieder deutlich hervor. Wir finden bei allen Versuchen an KK VII gegenüber Platin geringere Ausbeute an wirksamem Sauerstoff, geringere Hypochloritkonzentration und besonders zu Beginn höhere Sauerstoffentwicklung in Anbetracht einer geringeren Hypochloritkonzentration, drei Eigentümlichkeiten der Kohlen, die miteinander im Zusammenhang stehen.

Beim Vergleich der an Kohlen auftretenden Sauerstoffmenge müssen wir berücksichtigen, dass dies wohl nicht der gesamte, bei der Entladung auftretende Sauerstoff ist, sondern dass noch ein weiterer Teil desselben wenigstens im Anfang der Elektrolyse überhaupt nicht in den Gasen zum Vorschein kommt, da er die Kohle oxydiert.

Sowohl der Einfluss der Chloridkonzentration, wie der Einfluss der Stromdichte bewegt sich bei Kohle und Platin in derselben Richtung und ist einander auch annähernd proportional. Auf die Gesamtausbeute an wirksamem Sauerstoff scheint der Einfluss der Chloridkonzentration bei Kohle etwas grösser als bei Platin zu sein. Besonders wichtig aber ist der Einfluss der Chloridkonzentration auf den Angriff der Kohle. Durch die Erhöhung der Chloridkonzentration von 5 % auf 20 % geht der Angriff der Kohle von 14 % auf 3 %, bezw. von 18 % auf 6 % zurück.

Die Erhöhung der Stromdichte hat auf die Kohle kaum nachteilig gewirkt. Eine erhöhte mechanische Zerstörung war trotz der sehr intensiven Gasentwicklung an der Kohle nicht zu bemerken; der chemische Angriff ist zwar etwas (4 %, bezw. 3 %) gestiegen, doch ist diese Erhöhung unerheblich und liegt schon nahe an den hier vorhandenen Fehlergrenzen. Dafür haben wir aber eine höhere Hypochloritkonzentration als bei geringer Stromdichte, was für die Darstellung von Bleichlaugen sehr wichtig ist. Der etwas erhöhte Angriff der Kohlen bei grösserer Stromdichte mag vielleicht noch damit zusammenhängen, dass wir trotz der äusseren Kühlung an der Anode selbst eine höhere

Temperatur gehabt haben, als bei geringer Stromdichte, und dass dieser Umstand auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Kohle von Einfluss gewesen ist.

Eine Zusammenstellung der an KK VII und an Platin im Parallelversuch erhaltenen Ausbeuten und Hypochloritmengen enthält Tabelle 6.

Tabelle 6.

	Kohle		Platin	
Chlorid-konzentration	5% $NaCl$	20% $NaCl$	5% $NaCl$	20% $NaCl$
Ausbeute bei 0,025 Amp/qcm	60%	75%	76%	80%
Ausbeute bei 0,113 Amp/qcm	59%	75%	78%	88%

	Kohle		Platin	
Chlorid-konzentration	5% $NaCl$	20% $NaCl$	5% $NaCl$	20% $NaCl$
g bleichendes Chlor im l bei 0,025 Amp/qcm am Ende des Versuchs	8,8%	14,0%	11,6%	15,8%
g bleichendes Chlor im l bei 0,113 Amp/qcm am Ende des Versuchs	14,0%	19,6%	15,1%	27,7%

β) Versuche in der Wärme.

Hatten die bis jetzt ausgeführten Versuche die in der Kälte herrschenden Verhältnisse bei der diaphragmenlosen Chloridelektrolyse an Kohlenanoden an verschiedenen Beispielen zur Untersuchung gehabt, so sollten nun dieselben Kohlen in der Wärme, und zwar bei 60°, auf ihr Verhalten geprüft werden.

Als Elektrolyt diente bei allen Versuchen in der Wärme eine 20prozentige $NaCl$-Lösung. Die in dieser Lösung herrschende Molekularkonzentration entspricht zwar nicht der einer 20prozentigen KCl-Lösung, wie sie bei den Versuchen in der Kälte zur Anwendung kam; sie ist vielmehr höher und, wie aus meinen Versuchen über den Einfluss der Chloridkonzentration folgt, insofern für die Elektrolyse günstiger, doch überwiegt bei diesen Versuchen der Einfluss der Temperatur den der geringen Chloridkonzentrations-Erhöhung so sehr, dass eine vergleichende Betrachtung in keiner Weise gestört wird.

Die Kohlenanoden derselben Sorte sind sowohl bei den Versuchen in der Kälte wie in der Wärme ein und dasselbe Stück.

1. Versuche von kürzerer Dauer.

Anfangs wurde eine Lösung von gewöhnlichem, kalk- und magnesiahaltigem Kochsalz angewendet, doch zeigte sich bald, dass die durch kathodische Abscheidung dieser Oxyde auftretenden Veränderungen im Elektrolyten die Uebersichtlichkeit der anodischen Vorgänge stark beeinträchtigten. Deshalb seien diese Versuche nicht im einzelnen angegeben; da sie aber immerhin erlauben, die ihnen unterworfenen Kohlen ihrer Angreifbarkeit nach wenigstens unter sich zu vergleichen, und einige derselben bei den späteren Versuchen nicht wieder benutzt wurden, so sei wenigstens das Endergebnis dieser Versuchsreihen in Tabelle 7 zusammengestellt.

Für die endgültigen Versuche wurde gereinigtes Kochsalz, welches höchstens Spuren von Kalk und Magnesia enthielt, angewandt. Da sich bei den ersterwähnten Versuchen schon gezeigt hatte, wie sehr eine gesteigerte Temperatur den Angriff der Kohle erhöht, so hatte ich bei diesen Versuchen auch noch im Auge, näher auf die Art der Zerstörung der Kohlen einzugehen.

Tabelle 7 (vergl. Tabelle 4).

Art der Anode	Pt	NK I	NK II	NK III	KK I	KK II	KK IV	KK V
Gefundene Ausbeute an wirksamem Sauerstoff, Prozente	80	62	61	70	53	51	55	59
Ausbeute, berechnet aus der Gasanalyse, Prozente	81	86	86	84	84	91	89	86
Angriff der Anode, Prozente	—	24	25	14	31	40	34	27

Dass unter den vom Angriff der Kohlen herrührenden Produkten Kohlensäure eine erhebliche Rolle spielt, hatten qualitativ die vorhergehenden Versuche deutlich gezeigt. Wie gross aber quantitativ der Anteil derselben war, liess sich daraus nicht angeben. Ferner konnte ich aus meinen bisherigen Versuchen keinen Anhalt dafür gewinnen, ob neben Kohlensäurebildung

auch noch andere Verbindungen unter den Zerstörungsprodukten der Kohle eine grössere Bedeutung haben. Besonders musste man nach den Angaben Wintelers annehmen, dass Chlorierungsprodukte hierbei in grösserem Maasse auftreten, ausserdem aber konnten sich aus der Kohle noch die verschiedensten Oxydationsprodukte bilden, die dann im Elektrolyten oder in der Kohle zurückblieben. Gasförmige Produkte kommen neben Kohlensäuren nicht in Betracht. Ich habe im Laufe meiner Untersuchungen verschiedene Male die Gase auf Kohlenoxyd untersucht, ohne dass ich dabei irgendwie in Betracht kommende Mengen davon hätte finden können.

Um über diese Fragen Aufschluss zu erhalten, bemühte ich mich, neben der gasförmig entweichenden Kohlensäure auch die im Elektrolyten zurückbleibende hinsichtlich ihrer Menge zu bestimmen. Letztere musste nämlich anzeigen, ob der Chlorierung eine grössere oder kleinere Bedeutung zukam, da ja im Falle einer Chlorierung die Lauge alkalisch und dadurch für Kohlensäure aufnahmefähiger werden musste. Unter Berücksichtigung der gesamten Kohlensäure und einer eventuellen Chlorierung liess sich dann ein Schluss auf anderweitigen Angriff der Kohlen ziehen.

Die Bestimmung der in den Gasen entweichenden Kohlensäuremenge und des dadurch veranlassten Stromverlustes gestaltet sich sehr einfach. Durch den Vergleich des Volumens der im Zellengas auftretenden Kohlensäure mit dem gleichzeitig im Knallgasvoltameter abgeschiedenen Sauerstoff erhalten wir den durch Kohlensäurebildung veranlassten Stromverlust, und zwar ausgedrückt in Prozenten. Genau genommen entspricht zwar die bei den einzelnen Gasanalysen erhaltene Kohlensäure nicht notwendig dem momentanen Stromverlust, den wir bei der Elektrolyse wirklich haben, aber wenn wir die so erhaltenen Einzelwerte ebenso, wie es zur Bestimmung der nach der Gasanalyse zu erwartenden Ausbeute gemacht wird, auf eine Kurve auftragen, so können wir daraus den gesamten Stromverlust berechnen, wie er durch die entweichende Kohlensäure allein verursacht ist.

Die im Elektrolyten zurückgebliebene Kohlensäure wurde in folgender Weise bestimmt. 200 ccm des auf 500 ccm verdünnten Elektrolyten wurden in einen passenden Kolben gebracht, der durch einen mit zwei Durchbohrungen versehenen Gummistopfen abgeschlossen wurde. Durch die eine Durchbohrung führte bis auf den Boden des Kolbens eine Glasröhre, durch welche vorher mit festem Natron von Kohlensäure befreite Luft hindurchgeleitet werden konnte. Die zweite Durchbohrung enthielt eine Gasableitungsröhre, die mit drei kleinen Waschflaschen verbunden wurde. Die erste Waschflasche war leer und diente zur Kondensation von Wasserdampf. Die zweite enthielt Jodkaliumlösung, um nötigenfalls übergehendes Chlor abzufangen (das Jodkalium wurde bei der Ausführung höchstens ganz schwach gelb gefärbt); in der dritten Flasche war konzentrierte Schwefelsäure, um Wasser zurückzuhalten. Daran schloss sich ein Kali-Apparat zur Absorption der Kohlensäure. Der Kali-Apparat wurde vorher und nachher gewogen.

War die Anordnung zusammengesetzt, so wurden zur Zerstörung des Hypochlorits im Elektrolyten etwa 50 ccm dreiprozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung, die, um einen Angriff auf Chlorat zu vermeiden, mit Phosphorsäure angesäuert war, in den Kolben eingebracht, die Lösung zu schwachem Sieden erhitzt und ein langsamer Luftstrom hindurchgeleitet. Das Durchleiten von Luft dauerte 2 Stunden. Aus der Gewichtszunahme des Kaliapparates wurde die im Elektrolyten zurückbleibende Kohlensäuremenge und daraus der durch ihre Bildung veranlasste Stromverlust bestimmt.

Der hauptsächliche Einfluss der Temperaturerhöhung auf das Verhalten der Kohlen zeigt sich in einem bedeutend vermehrten Angriff derselben. Die Kohlensäure, die wir in der Kälte nur gegen Ende der Versuche in geringer Menge beobachten konnten, tritt in der Wärme gleich von Anfang an auf, und die in den Gasen entweichende Kohlensäure vertritt zum Teil einen ganz erheblichen Anteil der Stromarbeit. Der Grund, warum soviel Kohlensäure jetzt auftritt, liegt offenbar darin, dass eben infolge der erhöhten Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf die Kohle wesentlich vergrössert ist.

(Fortsetzung folgt.)



DIE 73. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE ZU HAMBURG.

(Schluss.)

ÜBER KATALYSE[1]).

Von Professor Dr. *W. Ostwald*-Leipzig.

(Vortrag, gehalten in der gemeinschaftlichen Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg am 26. September 1901.)

Der Begriff und Name der katalytischen Wirkungen ist im Jahre 1835 von Berzelius aufgestellt worden, nachdem im vorangegangenen Jahre Mitscherlich das Ergebnis seiner klassischen Arbeit über die Bildung des Aethers dahin ausgesprochen hatte, dass der Zerfall des Alkohols in Aether und Wasser unter dem Einflusse der Schwefelsäure weder von der wasserentziehenden Wirkung der Säure, noch von der erhöhten Temperatur, noch endlich von der Bildung der Aethylschwefelsäure bedingt sei. Er schliesst: Zersetzungen und Verbindungen, welche auf diese Weise hervorgebracht werden, kommen sehr häufig vor; wir wollen sie Zersetzungen und Verbindungen durch Kontakt nennen.

Während wir Mitscherlich ein erstes sorgfältig experimentell durchgearbeitetes Beispiel derartiger Vorgänge verdanken, ist das Verdienst von Berzelius der Nachweis, dass bereits eine grössere Anzahl von Reaktionen bekannt war, welche mit jenem Falle bestimmte Aehnlichkeiten aufwiesen. Die Eigenschaft seines Geistes, welcher er einen wesentlichen Teil seiner grossen Wirkung verdankte, seine Fähigkeit, auseinanderliegende Einzelheiten systematisch zusammenzufassen, bewährte sich auch hier, und der von ihm geschaffene Begriff der Katalyse hat seitdem, wenn auch anfangs nicht ohne Widerspruch, aber jetzt endgültig, Eingang in die Wissenschaft gefunden.

Die von Berzelius zusammengefassten Erscheinungen sind folgende: die 1811 von Kirchhof entdeckte Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker durch Kochen mit verdünnten Säuren; die von demselben 1813 nachgewiesene, gleiche Wirkung des Malzauszuges; die 1833 durch Payen und Persoz bewirkte teilweise Isolierung des hierbei wirksamen Stoffes, der Diastase; die 1818 von Thenard untersuchte Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Metalle, Oxyde und durch Fibrin; die Wirkung des Platins auf verbrennliche Gasgemenge (J. Davy 1817 und Döbereiner 1822) und endlich zufolge der eben erwähnten Arbeit von Mitscherlich die Aetherbildung.

Das Gemeinsame in diesen Vorgängen ist, dass sie durch die Anwesenheit von Stoffen bewirkt werden, deren Bestandteile nicht in den Endprodukten erscheinen und die daher durch die Reaktion nicht verbraucht werden. Demgemäss definiert Berzelius sie folgendermaassen: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird."

Es ist wichtig, zu bemerken, dass in dieser Definition Berzelius keinen Versuch irgend einer Erklärung gemacht hat; vielmehr hat er in einer darauf folgenden Diskussion mit Liebig sehr ernstlich auf die grosse Gefahr hingewiesen, unvollkommen bekannte Erscheinungen durch hypothetische Annahmen erklären zu wollen und so die experimentelle Forschung zu behindern. Diese Warnung ist nicht berücksichtigt worden, und die von Berzelius vorausgesehenen Behinderungen in der wissenschaftlichen Bearbeitung der Frage haben bis in unsere Tage ihre schädliche Wirkung geübt.

Versuchen wir an der Hand der vorstehend gegebenen Begriffsbestimmungen eine Uebersicht der gegenwärtig bekannten Kontaktwirkungen oder Katalysen zu gewinnen, so werden wir folgende Einteilung machen können.

1. Auslösungen in übersättigten Gebilden.
2. Katalysen in homogenen Gemischen.
3. Heterogene Katalysen.
4. Enzymwirkungen.

Die Thatsachen, welche zu dieser Gruppierung geführt haben, sollen nacheinander erörtert werden, wobei sich die Angemessenheit der Ordnung, wie ich hoffe, ergeben wird.

1. Auslösung in übersättigten Gebilden. Ich beginne mit diesen Erscheinungen, da sie gegenwärtig als grundsätzlich aufgeklärt gelten können und uns somit die Beurteilung der anderen Fälle erleichtern werden. Der bekannteste Fall ist hier die Krystallisation einer übersättigten Lösung, z. B. von Glaubersalz, durch Zutritt einer kleinen Spur des festen Stoffes, bezüglich dessen die Lösung übersättigt ist. Hier liegt zunächst das charakteristische

1) Naturwissenschaftliche Rundschau **16**, Nr. 42 und 43 (1901).

Missverhältnis zwischen der Menge des wirksamen Stoffes und der Menge des durch seinen Einfluss umgewandelten vor. Mittels eines weit unterhalb der Grenze der Wägbarkeit liegenden Stäubchens kann man eine beliebig grosse Menge der übersättigten oder überkalteten Flüssigkeit zur Erstarrung bringen. Vor einigen Jahren habe ich die Grösse des kleinsten Stäubchens zu messen versucht, welches noch die Wirkung zeigt; sie hat sich als sehr klein, nämlich 10^{-10} bis 10^{-12} g, aber nicht unmessbar klein ergeben, denn noch kleinere Mengen brachten keine Erstarrung mehr hervor.

Diese Vorgänge sind nicht auf den Fall beschränkt, dass eine Flüssigkeit in Bezug auf einen festen Körper übersättigt ist; sie kann auch in Bezug auf ein Gas übersättigt sein, und es wird dann in ihr durch Spuren eines Gases eine unverhältnismässige Gasentwickelung ausgelöst. Auch ist die Uebersättigung, oder allgemeiner die Ueberschreitung, nicht an den flüssigen Zustand gebunden; auch Dämpfe können übersättigt in Bezug auf flüssige oder feste Körper sein, und selbst bei festen Körpern sind Fälle bekannt, wo sie „übersättigt" in Bezug auf Flüssigkeiten sind, d. h. sich in Berührung mit ein wenig der betreffenden Flüssigkeiten in diese verwandeln. „Uebersättigung" seitens fester Körper in Bezug auf andere feste Körper, die aus ihnen entstehen können, sind sehr häufig.

Dagegen sind Uebersättigungen von Flüssigkeiten in Bezug auf andere Flüssigkeiten noch nicht sicher nachgewiesen und jedenfalls nur schwierig herzustellen.

Die Theorie aller dieser Erscheinungen ist bekannt. Es handelt sich in allen Fällen um die Thatsache, dass Gebilde vorliegen, deren Beständigkeit nicht die grösste unter den vorhandenen Bedingungen von Druck und Temperatur ist. Es giebt vielmehr noch andere, beständigere Zustände, die dadurch gekennzeichnet sind, dass in ihnen eine neue Phase, d. h. ein physisch verschiedener Anteil mit anderen Eigenschaften auftritt. Bei der übersättigten Glaubersalzlösung ist es das feste Salz, bei dem übersättigten Sodawasser ist es das Kohlendioxydgas. Nun tritt allgemein eine solche neue Phase nie von selbst auf, wenn die Ueberschreitung nicht zu gross war, und das Gebilde verhält sich wie ein im Gleichgewicht befindliches. Tritt aber eine kleine Menge der fehlenden Phase mit diesem „metastabilen" Gebilde in Berührung, so ist die Reaktion ausgelöst, und die neue Phase vermehrt sich, bis Gleichgewicht eingetreten ist.

Ist die neue Phase ein fester Stoff, so ist die auslösende Wirkung, die „Keimwirkung", daran gebunden, dass der Keim aus dem gleichen Stoffe besteht wie die mögliche, feste Phase. Ausserdem haben noch isomorphe Stoffe diese Eigenschaft; fremde feste Körper sind dagegen ohne Wirkung. Hier ist allerdings noch ein weites Feld der Forschung offen, denn da isomorphe Stoffe wahrscheinlich durch die Bildung fester Lösungen wirken, so ist zu untersuchen, ob auch solche festen Stoffe, die zwar nicht isomorph sind, wohl aber mit dem betreffenden Stoffe feste Lösungen bilden können, wirksam sind.

Ausserdem giebt es Fälle, wo feste Körper auslösend wirken, welche weder isomorph sind, noch feste Lösungen bilden. Solche „künstlichen Keime" kann man beispielsweise herstellen, wenn man Kieselsäure in Gegenwart der betreffenden Krystalle unlöslich werden lässt, und dann die Krystalle mittels passender Lösungsmittel entfernt. Ich habe diese Thatsache zwar konstatiert, aber noch nicht die Zeit gefunden, eine eingehende Untersuchung auszuführen und insbesondere einen sicheren Weg zur Gewinnung der künstlichen Keime auszuarbeiten. Doch glaubte ich die Beobachtung hier erwähnen zu sollen, da sie manche scheinbare Widersprüche aufklären kann, die man bei den Untersuchungen in diesem schwierigen Gebiete gefunden hat.

Während die Keime bei Uebersättigungen in Bezug auf feste Phasen spezifischer Natur sein müssen, wirkt bei Uebersättigungen in Bezug auf Gase jedes beliebige Gas auslösend. Dies ist eine Folge, dass sich jedes Gas in jedem anderen unbeschränkt löst, d. h. mit ihm eine homogene Mischung liefert.

Eine gegebene Flüssigkeit kann gleichzeitig in Bezug auf verschiedene Phasen übersättigt sein. So kann man leicht Natriumacetat und Natriumthiosulfat zu einer Flüssigkeit zusammenschmelzen, welche gegen Keime jedes dieser Salze in besonderer Weise reagiert, indem der betreffende Stoff ausgeschieden wird, während der andere im flüssigen Zustande hinterbleibt. Denkt man sich daher in einer Röhre an einer Stelle einen Keim des Acetats, an einer anderen Stelle einen solchen des Thiosulfats angebracht, so wird beim Durchströmen der Flüssigkeit durch die Röhre jeder dieser Keime in seiner eigenen Art wachsen.

Wir haben hier ein Beispiel für die physikochemische Möglichkeit gewisser organischer Vorgänge, über welche sich bereits Berzelius bei Gelegenheit seiner Erörterungen über Katalyse den Kopf zerbrochen hat. Es ist die Bildung der verschiedenartigsten Stoffe in den Organen des tierischen Körpers aus einer und derselben Flüssigkeit, dem Blute. Wenn wir das Blut als eine in Bezug auf alle diese Stoffe übersättigte Lösung betrachten dürften, so wäre es verständlich, dass jedes Organ sich seiner Substanz nach auf Kosten einer und derselben Flüssigkeit vermehren kann.

Es wäre jedenfalls unzulässig, zu behaupten, dass hiermit wirklich eine allgemeine Theorie der tierischen Sekretionen gegeben sei. Denn die Betrachtung hat ja nur Geltung für heterogene Phasen. Auch ist noch die Vorfrage zu erledigen, ob denn auch Verbindungen, die in der Flüssigkeit nicht vorgebildet sind, sondern erst durch chemische Wechselwirkung der darin enthaltenen Stoffe entstehen müssen, Uebersättigung gegen berührende andere Phasen zeigen können.

Diese Frage muss bejaht werden. Es sind uns beispielsweise Uebersättigungserscheinungen an den Lösungen des Calciumsulfats wohlbekannt, welche so verdünnt sind, dass sie zum allergrössten Teil dies Salz in Gestalt seiner Ionen enthalten. Da im festen Salze keine Ionen enthalten sind, liegt hier eine chemische Umwandlung vor. Ebenso zeigen verdünnte Lösungen von Bleisalzen und Thiosulfaten Uebersättigungserscheinungen in Bezug auf Bleisulfid, das aus ihnen durch eine weitgehende chemische Zersetzung entsteht. Endlich gewähren die Methoden der „physikalischen Entwicklung" in der Photographie Beispiele solcher Erscheinungen.

Leider ist es nicht ausführbar, an dieser Stelle die möglichen physiologischen Anwendungen der hier obwaltenden Gesetze darzulegen, und ich muss mich mit dem Ausdrucke meiner Ueberzeugung begnügen, dass auf diesem Wege in der That manche Probleme des organischen Lebens eine zureichende Lösung finden können.

Fassen wir die eben geschilderten Verhältnisse grundsätzlich zusammen, so sehen wir, dass die wesentlichste Voraussetzung das Vorhandensein eines metastabilen Gebildes ist, welches den stabileren Zustand aus eigenen Kräften erst aufsucht, nachdem ihm ein Weg dazu geöffnet ist. Der Keim der anderen Phase ist nicht die Ursache der Reaktion in dem Sinne, in welchem Robert Mayer dies Wort braucht, denn er liefert nicht die für den Vorgang erforderliche freie Energie, sondern er ist nur die Auslösung eines Vorganges, der sich aus eigenen Kräften vollendet, nachdem er einmal in Gang gebracht ist.

Wir können uns schon jetzt darüber klar werden, dass Aehnliches auch für alle anderen Fälle der Kontaktwirkung gelten muss. Gerade der Mangel an Proportionalität zwischen der Menge des katalytisch wirkenden Stoffes und dem Betrage der Umwandlung macht es zu einer notwendigen Voraussetzung, dass die katalytisch verursachten Vorgänge ihren Energieaufwand aus Eigenem bestreiten. Diese Erkenntnis tritt im Gewande ihrer Zeit schon bei Berzelius auf, wenn er sagt, dass durch den Vorgang eine grössere elektrochemische Neutralisation bewirkt würde. Er ist auch gegenwärtig oft genug ausgesprochen worden, aber meist in einer falschen Gestalt. So finde ich bei einem hervorragenden Erforscher der katalytischen Enzymwirkungen den Satz, dass durch diese nie eine endothermische Reaktion soll bewirkt werden können. Dies ist ganz unrichtig, denn da endothermische Reaktionen von selbst, d. h. ohne katalytische Beeinflussung, ganz wohl stattfinden können, so ist gar nicht einzusehen, warum solche nicht auch unter dem Einflusse von Enzymen stattfinden sollten. Wohl aber sind unter diesen Einflüssen keine Reaktionen möglich, bei denen eine Verminderung der freien (nicht der gesamten) Energie stattfindet. Es sind mit anderen Worten unter dem Einflusse von Katalysatoren keine Reaktionen möglich, die nicht auch ohne diesen Einfluss stattfinden könnten, ohne dass eines der Energiegesetze verletzt wird. In dieser Gestalt ist der Satz allerdings den beteiligten Forschern nicht ganz geläufig, denn es finden sich nicht selten Darstellungen, in denen der auf den zweiten Hauptsatz bezügliche Teil dieses Gesetzes missachtet und verletzt wird.

Dasselbe ist über die Behauptung zu sagen, dass Katalysatoren nur spaltende, keine synthetische Wirkung haben können. Die organische Chemie bietet zahlreiche Beispiele des Gegenteils; ich brauche nur an die Synthesen unter dem katalytischen Einflusse des Kaliumäthylats zu erinnern.

2. Katalysen in homogenen Gemischen. Die jetzt zu besprechende Abteilung der Kontaktwirkungen ist die grösste und theoretisch wichtigste. Hierher gehören die meisten der zahllosen inzwischen entdeckten katalytischen Wirkungen.

Fragen wir, ob sich die im ersten Falle gegebene Erklärung auch hier anwenden lässt, so muss die Antwort verneinend lauten. Das Wesentliche im ersten Falle war ja das Auftreten der neuen Phase; diese ist aber hier durch die Definition ausgeschlossen.

Den richtigen Standpunkt dem neuen Probleme gegenüber finden wir aber, wenn wir an der allgemeinen Bedingung festhalten, welche eben für alle Gebilde aufgestellt worden ist, die einer Kontaktwirkung unterliegen; sie dürfe nicht einen stabilen Zustand darstellen, denn ein solcher kann überhaupt keine Aenderung ohne Energiezufuhr erfahren. Wie verhalten sich aber instabile Gebilde, wenn sie homogen sind?

Die Antwort ist, dass homogene, instabile Gebilde überhaupt nicht anders als im Zustande der Umwandlung existieren können. Eine übersättigte Lösung kann, wenn die Uebersättigung innerhalb gewisser Grenzen bleibt, bei passendem Schutz unbegrenzt lange aufbewahrt werden, und in ihr findet keinerlei

Veränderung statt. Eine Flüssigkeit aber, welche ohne Zufuhr freier Energie andere flüssige Produkte liefern kann, die gelöst bleiben, lässt sich nicht aufbewahren, ohne diese Produkte zu bilden. Dies kann möglicherweise äusserst langsam geschehen, so langsam, dass ohne besondere, auf den Zweck gerichtete, langwierige Untersuchung eine Veränderung überhaupt nicht nachgewiesen werden kann. Aber die sichersten Grundlagen allgemeiner Schlüsse, die wir kennen, die Gesetze der Energetik, verlangen, dass thatsächlich die Umwandlung stattfindet. Sie diktieren keinen Zahlenwert der Geschwindigkeit, die dabei eingehalten werden muss; sie verlangen nur, dass diese Geschwindigkeit nicht streng Null ist, sondern einen endlichen Wert hat.

Hierdurch gewinnen wir alsbald auch für diesen Fall die Definition eines Katalysators.

Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.

Es ist bei dieser Definition sachgemäss vermieden, irgend eine Ansicht über die Ursache eines solchen Einflusses auszusprechen. Ja, wir müssen uns hüten, auch nur zu behaupten, dass für alle katalytischen Wirkungen Ursachen derselben Art massgebend sind. Diese Fragen stehen auf einem anderen Blatt; hier soll zunächst nur eine Definition gefunden werden, welche eine wissenschaftliche Bearbeitung der Frage ermöglicht. Dass die gegebene Definition diesen Zweck erfüllt, werden Sie alsbald erkennen, denn sie ergiebt sofort die Fragestellung nach dem zahlenmässigen Betrage der Beschleunigung, bezw. Verzögerung und deren Abhängigkeit von der Natur und Konzentration des Katalysators, der Temperatur, der Gegenwart anderer Stoffe u. s. w. Es ist selbstverständlich, muss aber dennoch ausgesprochen werden, dass alle Versuche, Theorieen für die Ursache der katalytischen Erscheinungen aufzustellen, wertlos bleiben, bis derartige messende Feststellungen durchgeführt sind.

Fasst man die Katalyse in dem eben definierten Sinne auf, so ist sie eine ungemein verbreitete Erscheinung, welche thatsächlich sich jedesmal geltend macht, wenn überhaupt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion der Messung zugänglich ist. Ein ausgezeichnetes Beispiel haben die bekannten Versuche von Menschutkin ergeben, der für eine Anzahl verschiedenartiger Reaktionen nachgewiesen hat, dass ihre Geschwindigkeit je nach dem Lösungsmittel zwischen sehr bedeutenden Grenzen verschieden ausfallen kann. Schon diese Wirkungen der Lösungsmittel werden wir also als katalytische zu bezeichnen haben. Feststellungen darüber, ob sich hierbei etwa Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und den Reagentien bilden, so dass Aenderungen der Geschwindigkeit auf Aenderung der wirksamen Mengen zurückzuführen sind, sollen dadurch natürlich nicht präjudiziert sein.

Zwischen diesen Einflüssen und solchen, bei denen verschwindend geringe Mengen zugesetzter Stoffe die Geschwindigkeit im allerhöchsten Maasse ändern, lassen sich stetige Uebergänge von allen Graden nachweisen. Bisher sind meist Wirkungen der letzteren Art ausschliesslich als katalytische bezeichnet worden; da es sich indessen nur um quantitative Unterschiede handelt, so ist es methodisch nicht gerechtfertigt, die Fälle auszuschliessen, in welchen die Beträge kleinere Werte haben.

Zur Beobachtung und Messung sind bisher meist die Fälle gelangt, in denen sehr grosse Beeinflussungen durch sehr kleine Stoffmengen vorlagen. Selbst wenn man sich auf solche beschränkt, so ist die Anzahl der nachgewiesenen einzelnen Fälle bereits jetzt ausserordentlich gross. Insbesondere verdanken wir den Arbeiten Schönbeins eine fast unabsehbare Liste solcher Reaktionen. Allerdings fehlt bei Schönbein noch die Erkenntnis, dass es sich bloss um Beschleunigungen an sich stattfindender, nur langsam verlaufender Vorgänge handelt; er sieht sie vielmehr als durch den Katalysator hervorgerufen an. Dadurch stehen wir jetzt vor der Aufgabe, das von diesem unermüdlichen und originalen Forscher ausgegrabene Rohmaterial einer quantitativen Durcharbeitung zu unterziehen: eine Arbeit, welche die gemeinsame Bethätigung einer ganzen Reihe von Forschern beanspruchen wird.

An eine Aufzählung solcher Fälle kann ich hier nicht gehen. Ich will nur betonen, dass es keine Art chemischer Reaktionen zu geben scheint, die nicht katalytisch beeinflusst werden könnte, und keine Art chemischer Stoffe, sei es Elemente oder Verbindungen, die nicht katalytisch wirken könnten. Ebenso beantwortet sich die von Berzelius bereits gestellte Frage, ob es allgemeine oder spezifische Katalysatoren gebe, dahin, dass beide Fälle nachweisbar sind. Während beispielsweise die Anwesenheit von Wasserstoffion die meisten chemischen Reaktionen beschleunigt, so dass dieser Stoff als ein Katalysator von grosser Allgemeinheit bezeichnet werden muss, giebt es namentlich unter den Enzymen spezifische Katalysatoren, welche nur auf ganz bestimmte Stoffe ihre beschleunigende Wirkung ausüben. Auch die andere Frage von Berzelius, ob aus einem und demselben Stoff oder Stoffgemisch durch verschiedene Katalysatoren verschiedene Produkte hervorgebracht werden können, oder in unserem Sinne, ob verschiedene mögliche Reaktionen an demselben Gebilde durch verschiedene Katalysatoren in verschiedenem Sinne beschleunigt

werden können, glaube ich bejahend beantworten zu müssen, wenn ich auch keine besonders auf diesen Zweck gerichteten Versuche anzuführen weiss.

Wenden wir uns nun den Versuchen zu, die katalytische Erscheinung dem wissenschaftlichen Verständnis näher zu bringen oder eine Theorie derselben zu geben, so muss ich an das eben Gesagte erinnern. Die bisherigen Theorieen, soweit sie überhaupt Anspruch auf wissenschaftliche Bedeutung erheben können, schweben zur Zeit noch in der Luft, da ihre messende Durcharbeitung eben nur in Angriff genommen ist. Wenn auch die Untersuchungen, zu deren Verfolgung seit einigen Jahren sich eine Anzahl tüchtiger, junger Forscher in dem von mir geleiteten Laboratorium vereinigt hat, bereits einige Ergebnisse in diesem Sinne haben zu Tage treten lassen, so möchte ich doch an dieser Stelle mir voreilige Schlüsse am wenigsten zu schulden kommen lassen. Vielleicht wird es nach einigen Jahren möglich sein, allgemeine Ergebnisse mitzuteilen; heute muss ich mich damit begnügen, dass der Boden für die gemeinsame Arbeit den Fachgenossen frei gemacht ist.

Die erste Theorie der katalytischen Erscheinungen wurde von Liebig aufgestellt, und zwar zu dem Zwecke, diesen von Berzelius geschaffenen Begriff als überflüssig erscheinen zu lassen. Liebig fasste die Katalyse als eine unmittelbare Folge des mechanischen Trägheitsgesetzes auf. Seine Aeusserung lautet: „Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in chemischer Aktion begriffener Körper besitzt, in einem anderen ihn berührenden Körper dieselbe chemische Thätigkeit hervorzurufen, oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selber erfährt. Diese Fähigkeit wird am besten durch einen brennenden Körper (einen in Aktion begriffenen) versinnlicht, mit welchem wir in anderen Körpern, indem wir sie dem brennenden nähern, dieselbe Thätigkeit hervorrufen."

Liebig hat bei dieser Erklärung offenbar keine glückliche Hand gehabt. Sein Beispiel schlägt ihn selbst, denn zum Anzünden braucht man keinen brennenden Körper, sondern nur einen heissen; ob er infolge eines chemischen Vorganges heiss ist oder aus irgend einem anderen Grunde (z. B. infolge eines elektrischen Stromes), ist für den Erfolg ganz gleichgültig. Es sind denn auch alsbald solche Einwände erhoben worden, und Liebig sah sich veranlasst, seiner Hypothese eine veränderte Gestalt zu geben. Er erläuterte seine Ansicht im Anschluss an die Frage der Zuckergärung durch folgende Worte:

„Aehnlich wie die Wärme das statische Moment in den Elementen sehr vieler chemischer Verbindungen aufzuheben fähig ist, geschieht dies durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst im Zustande eines aufgehobenen Gleichgewichts befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, teilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit; sie hören auf, in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zucker bilden, und ordnen sich nach ihren besonderen Anziehungen."

Diese Hypothese „molekularer Schwingungen" hat sich in der Folge einer grossen Beliebtheit erfreut, und dürfte noch heute die Ansicht vieler, insbesondere die nichtbeteiligten Fachgenossen darstellen. Sie hat den besonderen Vorzug, dass sie nicht widerlegt werden kann, denn sie ist überhaupt einer Prüfung nicht zugänglich. Die wissenschaftliche Anspruchslosigkeit, welche in der Anwendung einer solchen „Theorie" liegt, wurde um so weniger empfunden, als auch die übrige Entwicklung der Chemie nach einer Richtung stattfand, in welcher die Benutzung molekularer Hypothesen als ein vollwichtiges wissenschaftliches Hilfsmittel galt. Wenn man aber versucht, aus ihr auch nur die geringste Anleitung zu experimenteller Fragestellung und Forschung zu entnehmen, oder sie zu irgend einer Vermutung über die möglichen Gesetze der katalytischen Wirkungen zu verwerten — und dies ist doch der einzige Zweck solcher Hypothesen —, so überzeugt man sich allerdings von ihrer vollendeten Unfruchtbarkeit.

Dass durch die Hypothese der molekularen Schwingungen die ganze Angelegenheit thatsächlich auf ein totes Geleis gefahren war, lässt sich daraus erkennen, dass eine stetige wissenschaftliche Bearbeitung des einst mit so grossem Eifer behandelten Problems hernach nicht eingetreten ist. Lange Zeit hindurch sind es immer nur vereinzelte Forscher, welche sich um katalytische Erscheinungen kümmern, sie beobachten und beschreiben. Auch hat sich Schönbein, dessen Forschungen wir so viel von dem verdanken, was wir an Thatsachen gegenwärtig wissen, an den theoretischen Streitigkeiten über deren Ursache nicht beteiligt; es machte ihm vielmehr ein sichtliches Vergnügen, diesen Erscheinungen nachzugehen, für welche die zeitgenössische Chemie, der er nur geringe Achtung zollte, keine Erklärung noch Unterkunft wusste.

Viel Günstigeres lässt sich von einem andern Gedanken sagen, der lange vorher aufgestellt, inzwischen aber lange Zeit nicht zur Geltung gekommen war. Es ist dies die Idee der Zwischenreaktionen.



Ihren Ausgang hat sie in der ersten wissenschaftlichen Bearbeitung genommen, welche die chemischen Vorgänge in der Bleikammer beim Schwefelsäureprozess erfuhren. In einer klassisch gebliebenen Arbeit haben Clément und Désormes im Jahre 1806 die noch heute allgemein angenommene Erklärung für die Wirkung gegeben, welche die Oxyde des Stickstoffs bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Luftsäuerstoff ausüben. Wie Sie alle wissen, beruht sie auf der Annahme, dass die schweflige Säure durch die höheren Oxyde des Stickstoffes oxydiert wird, während diese in Stickstoff übergehen. Letzterer verbindet sich wieder mit dem Luftsauerstoff, und der Vorgang kann von neuem erfolgen. So dient dann eine geringe Menge von Stickstoffoxyden, um unbegrenzte Mengen schwefliger Säure zu oxydieren.

Merkwürdigerweise wurde zu der Zeit des Streites zwischen Berzelius und Liebig dieser Fall gar nicht in die Erörterung gezogen, und erst später finden sich Anwendungen der alten Betrachtungsweise auf andere Fälle, wo chemische Vorgänge durch Stoffe befördert werden, ohne dass ein stöchiometrisches Verhältnis zu diesen Hilfsstoffen besteht. Doch hat sich dann diese Auffassung mehr und mehr verbreitet, und heute muss man sie als den ältesten und wichtigsten Versuch bezeichnen, gewisse, wenn auch vielleicht nicht alle katalytischen Vorgänge zu erklären.

Allerdings besteht auch dieser Ansicht gegenüber meist noch eine gewisse Anspruchslosigkeit. Wenn man sich einer katalytischen Erscheinung gegenüber sieht, so sucht man nach möglichen Zwischenprodukten, an deren Bildung der Hilfsstoff oder Katalysator theilnehmen könnte, und erachtet die Aufgabe als im wesentlichen gelöst, wenn man einen solchen namhaft machen kann. Gelingt es gar, etwas von dem angenommenen Zwischenprodukt aus der Reaktionsmasse herauszupräparieren, so gilt die Auffassung als erwiesen. Ob jener Stoff wirklich ein Zwischenprodukt und nicht etwa nur ein Nebenprodukt ist, das ist eine Frage, welche kaum gestellt, geschweige denn erledigt wird.

Prüfen wir nun den Gedanken von unserem heutigen Standpunkte aus, so wird man zunächst etwas Widersprechendes in ihm empfinden. Damit ein Vorgang überhaupt verläuft, muss er mit einem Abfall der freien Energie verbunden sein. Dieser Abfall hängt nur vom Anfangs- und Endpunkte der Reaktion ab, nicht aber von ihrem Wege. Anderseits ist die Geschwindigkeit der Reaktion in streng vergleichbaren Fällen proportional diesem Abfalle. Hieraus würde man zu schliessen geneigt sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eines gegebenen Gebildes denselben Wert haben müsste, ob der Vorgang direkt oder indirekt, ob er in einem Zuge oder in Stufen stattfindet.

Ein solcher Schluss wäre falsch, denn ausser dem Abfall der freien Energie sind noch viele andere Faktoren für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend, die man keineswegs alle kennt. Ein wohlbekanntes Beispiel ist der sehr grosse Einfluss, den die Temperatur hat und der unverhältnismässig viel mehr beträgt, als die entsprechende Zunahme der freien Energie. Auch lehrt die chemische Energetik, dass sich zwar über die Gleichgewichte gegebener Gebilde Allgemeines aussagen lässt, nicht aber über die Zahlenwerte der Geschwindigkeit, mit der dies Gleichgewicht erreicht wird. Es ergiebt also keinen Widerspruch mit allgemeinen Gesetzen, wenn wir annehmen, dass eine gewisse Reaktionsfolge über einen Zwischenstoff schneller erfolgt als die unmittelbare Reaktion ohne diesen; doch spricht auch nichts dafür, und einiges dagegen, dass dies allgemein der Fall ist.

Um also auf unser klassisches Beispiel, das ja übrigens auch bald der Geschichte angehören wird, zurückzukommen, so können wir immerhin annehmen, dass die schweflige Säure durch den Luftsauerstoff allein viel langsamer oxydiert wird als die beiden Reaktionen: Oxydation der schwefligen Säure durch Stickstoffperoxyd und Oxydation des Stickoxyds durch Luftsauerstoff, nebeneinander verlaufen, trotzdem die Konzentrationen der Zwischenprodukte notwendig geringer sein müssen als die für die unmittelbare Reaktion wirksamen Konzentrationen. Aber damit wir diese Auffassung als wissenschaftlich begründet erachten, fehlt noch die Hauptsache: es müssen die in Betracht kommenden Reaktionsgeschwindigkeiten wirklich gemessen sein, und ehe dies geschehen ist, kann man nur von einer Vermutung, nicht aber von einer Erklärung reden. Und was hier gesagt ist, gilt allgemein: durch die Annahme irgend welcher Zwischenreaktionen wird eine katalytische Beschleunigung durchaus nicht erklärt, wenn nicht bewiesen wird, dass diese Zwischenreaktionen unter den vorhandenen Bedingungen thatsächlich schneller verlaufen als die direkte Reaktion.

Bis heute ist noch kein derartiger Fall einwurfsfrei durchgearbeitet und eine derartige Erklärung in keinem einzigen Falle bewiesen. Allerdings wird, wie ich hoffe, diese Lücke nicht mehr lange bestehen, denn einige auf diesen Punkt gerichtete Arbeiten sind ihrem Abschlusse nahe.

Es entsteht nun, vorausgesetzt, dass in einzelnen Fällen die Angemessenheit der Theorie der Zwischenprodukte bewiesen ist (was allem Anscheine nach eintreten wird), die neue Frage, ob auf diesem Wege eine Erklärung aller Katalysen gegeben sei. Ich glaube, dass hierauf unbedingt mit Nein geantwortet werden muss.



Ich glaube eine ganze Anzahl Katalysen zu kennen, bei denen eine derartige Erklärung nicht durchführbar ist. Insbesondere sehe ich keine Möglichkeit, die Thatsache der verzögernden katalytischen Beeinflussung durch die Annahme von Zwischenprodukten zu erklären. Denn wenn eine Reaktion über die Zwischenprodukte langsamer geht als auf direktem Wege, so wird sie eben auf diesem letzteren stattfinden, und die Möglichkeit von Zwischenprodukten hat überhaupt keinen Einfluss auf den Vorgang.

Wohl aber erscheint mir eine Ausdehnung der Theorie der Zwischenprodukte auf die heterogenen Katalysen möglich; wir kommen auf diese Frage im nächsten Teile zurück.

Eine andere Theorie der Katalysen ist in neuerer Zeit von Euler aufgestellt worden. Indem er von der bereits früher erwogenen Annahme ausgeht, dass alle chemischen Reaktionen Ionenreaktionen sind, und dass ihre Geschwindigkeiten von der Konzentration der wirklichen Ionen abhängen, nimmt er an, dass der katalytische Stoff die Eigenschaft hat, die Konzentration der beteiligten Ionen zu ändern. Gemäss dieser veränderten Konzentrationen muss denn auch die Reaktionsgeschwindigkeit sich ändern.

Soviel ich sehe, ist eine solche Theorie formal durchführbar, d. h. es wird im allgemeinen möglich sein, die erforderlichen Annahmen zu machen, ohne mit den Gesetzen der allgemeinen Chemie in Widerspruch zu geraten. Ob sich aber nicht später Widersprüche einstellen werden, wenn man die erforderlichen Annahmen für eine Anzahl von Stoffen gemacht und dann deren wechselseitige Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt hat, lässt sich jetzt noch nicht absehen. Insbesondere scheint mir eine wesentliche Schwierigkeit in der mehrfach konstatierten Thatsache zu liegen, dass zwei Katalysatoren bei gemeinsamer Wirkung oft eine ganz unverhältnismässig viel grössere Beschleunigung bewirken, als sich aus der Summierung ihrer Einzelwirkungen berechnet. Hier lässt sich nicht absehen, wie durch die gleichzeitige Wirkung der beiden Katalysatoren (z. B. Cupriion und Ferriion) so sehr viel grössere Mengen der reaktionsfähigen Ionen gebildet werden sollen, als diese einzeln bilden können.

Man wird also auch von dieser Theorie sagen können, dass sie einige Katalysen, aber keineswegs alle wird deuten können.

Einen verwickelteren Fall katalytischer Erscheinungen bilden solche Vorgänge, wo die an der Reaktion beteiligten Stoffe selbst noch ausserdem katalytisch wirken. Ich will von den hier vorhandenen Möglichkeiten der Autokatalyse nur den Fall erwähnen, dass durch die Reaktion selbst ein Beschleuniger entsteht. Dies tritt beispielsweise bei einer der bekanntesten Reaktionen, der Auflösung der Metalle in Salpetersäure, ein. Die hierbei entstehende salpetrige Säure beschleunigt in hohem Grade die Geschwindigkeit der Einwirkung der Salpetersäure, und dadurch kommt folgende Erscheinung zu stande.

Wird das Metall in die reine Säure gebracht, so beginnt die Reaktion äusserst langsam. In dem Maasse, wie sie fortschreitet, wird sie schneller, und schliesslich stürmisch. Ist diese Periode vorüber, so verlangsamt sich der Prozess und endet mit einer gegen Null konvergierenden Geschwindigkeit.

Dieses steht in auffallendem Widerspruche mit dem gewöhnlichen Verlauf der Reaktionen, die mit der grössten Geschwindigkeit beginnen und wegen des allmählichen Verbrauches der wirkenden Stoffe immer langsamer werden.

Hier drängen sich die physiologischen Analogieen unwiderstehlich auf; es ist eine typische Fiebererscheinung. Und noch eine andere wichtige physiologische Thatsache lässt sich auf gleichem Wege illustrieren: die Gewöhnung und das Gedächtnis. Ich habe hier zwei Proben derselben Salpetersäure, die nur dadurch verschieden sind, dass ich in der einen vorher ein Stückchen Kupfer aufgelöst habe. Ich bringe zwei gleiche Kupferbleche in die beiden Säuren, die in demselben Wassergefäss stehen, damit sie die gleiche Temperatur haben. Alsbald sehen Sie, dass die Säure, welche schon einmal Kupfer gelöst hatte, sich an diese Arbeit „gewöhnt" hat und sie sehr geschickt und geschwind auszuführen beginnt, während die ungeübte Säure mit dem Kupfer nichts anzufangen weiss und ihre Wirkung so träge und ungeschickt ausführt, dass wir sie nicht abwarten können. Dass es sich um eine Katalyse durch salpetrige Säure handelt, wird ersichtlich, wenn ich etwas Natriumnitrit zur trägen Säure füge: alsbald wird auch hier das Kupfer angegriffen und aufgelöst.

3. Heterogene Katalyse. Der bestbekannte Fall der heterogenen Katalyse ist die Wirkung des Platins auf verbrennliche Gasgemenge. Während früher die Erscheinungen am Knallgase im Vordergrunde des Interesses standen, ist gegenwärtig aus praktischen Gründen die Verbrennung des Schwefeldioxyds zu Trioxyd die wichtigste von allen geworden.

Auch in allen diesen Fällen handelt es sich wohl um Beschleunigungen langsamer Reaktionen, wenn auch zugegeben werden muss, dass beispielsweise beim Knallgase noch keine Wasserbildung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Katalysator nachgewiesen worden ist.

Aber die Stetigkeit bei der Aenderung der Geschwindigkeit mit der Temperatur berechtigt uns hier zu der Vermutung, dass thatsächlich



eine sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Dass sie so besonders klein ist, entspricht der allgemeinen Thatsache, dass alle Gasreaktionen verhältnismässig sehr langsam stattfinden.

Diese wichtige Thatsache tritt z. B. deutlich bei den Versuchen von Berthelot und Péan de St. Gilles hervor. Es wurde die Esterbildung aus Säure und Alkohol bei gleicher Temperatur in zwei Versuchen verglichen, wo einerseits die Stoffe flüssig, anderseits dampfförmig waren. Wenn auch die Versuche keine genaue Berechnung gestatten, ob die Verlangsamung durch die starke Verminderung der Konzentrationen vollständig erklärbar ist, oder ob sie (was wahrscheinlicher ist) noch mehr austrägt, kommt nicht in Frage; es genügt zu wissen, dass durch den Uebergang in Dampfgestalt die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf den 1000sten Teil herabgedrückt wurde.

Hierauf kann man nun eine Theorie der eben erwähnten Beschleunigungen gründen (Bodenstein). Denken wir uns, dass aus dem gasförmigen Gebilde bei der vorhandenen Temperatur ein Teil in den flüssigen Zustand versetzt wird oder eine diesem Zustande entsprechende Dichte annimmt, so wird in diesem Teile die Reaktion entsprechend schneller stattfinden, und die flüssigen Anteile der Ausgangsstoffe werden sich in die Endprodukte verwandeln. Ist nun die verflüssigende oder verdichtende Ursache von der Beschaffenheit, dass sie nach dem Verbrauch des ersten verdichteten Teils neue Mengen der Ausgangsstoffe verdichtet, so werden auch diese schnell reagieren, und so fort; das Ergebnis ist eine Beschleunigung der Reaktion. Eine solche Wirkung seitens des Platins auf die Gase ist ganz wohl möglich.

Ich möchte mit dieser Darlegung nicht behaupten, dass die Platinkatalysen wirklich auf solche Weise erfolgen, sondern nur auf eine Möglichkeit hinweisen, wie sie stattfinden könnten. Wir hätten dann hier den einfachsten und reinsten Fall der beschleunigenden Zwischenreaktion, auf den ich bereits früher hingewiesen habe.

Wie Professor Bredig mir jüngst mündlich dargelegt hat, lässt sich an einem flüssigen Mittel, in welchem kleine Massen einer anderen Flüssigkeit suspendiert sind, der Mechanismus einer solchen Beschleunigung erläutern. Wenn diese suspendierte Flüssigkeit die Eigenschaft hat, dass in ihr die Reaktion der vorhandenen Stoffe schneller stattfindet als in der Hauptmasse, so würden zunächst die dort befindlichen Anteile der Reagentien sich umwandeln. Es würde das Produkt in die äussere Flüssigkeit hinausdiffundieren, und ebenso würden neue Mengen der Reagentien hineintreten, da durch die Diffusion die Konzentration der verschiedenen Stoffe immer wieder ausgeglichen werden. Es würde hierdurch nacheinander die ganze Menge der Reagentien den Weg durch die suspendierte Flüssigkeit nehmen und dort reagieren; das Ergebnis ist eine Beschleunigung der Reaktion.

Was hier dargelegt wurde, lässt sich nach Bredig vielleicht auch auf den Fall anwenden, dass der Katalysator im kolloïdalen Zustande in der Flüssigkeit vorhanden ist. Bekanntlich hat Prof. Bredig mit seinen Schülern in einer Reihe ausgezeichneter Arbeiten die mannigfaltigsten und energischsten katalytischen Wirkungen gezeigt und gemessen, welche das von ihm hergestellte kolloïdale Platin und andere kolloïdale Metalle ausüben können. Auch hat er wiederholt betont, dass die natürlich vorkommenden, so überaus wirksamen Katalysatoren, die Enzyme, sich gleichfalls immer im Zustande kolloïdaler Lösung oder Suspension befinden.

Auch diese Betrachtungen haben keinen anderen Anspruch, als den, experimentell prüfbare Vermutungen zu sein. Ich möchte aber nicht unterlassen, Ihre Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass erst die Auffassung der Katalysatoren als Beschleuniger es ermöglicht hat, überhaupt solche wissenschaftlich prüfbare Vermutungen aufzustellen. Man versuche einmal, ähnliches mittels Molekularschwingungen zu erreichen.

4. Die Enzyme. Dass die Verzuckerung der Stärke durch Säuren der durch Malzauszug an die Seite zu stellen ist, war für Berzelius keinem Zweifel unterworfen. Die gleiche Auffassung hatten Payen und Persoz, welche den wirksamen Stoff, die Diastase, isolierten, oder wenigstens in konzentrierter Gestalt herstellten. Das Gleiche gilt für Liebig und Wöhler, die in einer ausgezeichneten Arbeit die Zersetzung des Amygdalins unter dem katalytischen Einflusse des Emulsins studierten.

Auch haben die neueren Untersuchungen über die Gesetze der Enzymwirkungen meines Erachtens nicht ergeben, was irgend einen grundsätzlichen Unterschied zwischen beiden Arten der Wirkung aufzustellen Veranlassung gäbe. Im Gegenteil, die bereits erwähnten Arbeiten Bredigs haben weit eingehendere Uebereinstimmungen erkennen lassen, als sich vermuten liess.

Wir werden also in den Enzymen Katalysatoren sehen, welche im Organismus während des Lebens der Zellen entstehen und durch deren Wirkung das Lebewesen den grössten Teil seiner Aufgaben erledigt. Nicht nur Verdauung und Assimilation wird von Anfang bis zu Ende durch Enzyme geregelt, auch die fundamentale Lebensbethätigung der meisten Organismen, die Beschaffenheit der erforderlichen chemischen Energie durch Verbrennung auf Kosten des Luftsauerstoffs erfolgt unter

entscheidender Mitwirkung von Enzymen und wäre ohne diese unmöglich. Denn der freie Sauerstoff ist, wie bekannt, ein sehr träger Stoff bei den Temperaturen der Organismen, und ohne Beschleunigung seiner Reaktionsgeschwindigkeit wäre die Erhaltung des Lebens unmöglich.

Schon Berzelius hat auf die entscheidende Bedeutung hingewiesen, welche den Enzymen im Haushalte der Lebewesen zukommt. In der That, stellen wir die grundsätzliche Frage, was das physikochemische Kennzeichen der Lebenserscheinungen ist, so wird die Antwort sein: eine selbstthätig geregelte Beschaffung und Verwendung der chemischen Energie für die Bethätigung, Erhaltung und Vermehrung des Lebewesens. Nun haben wir drei verschiedene Mittel, die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen: die Temperatur, die Konzentration und die Katalyse. Von diesen dreien ist die erste für den Organismus nicht beliebig einstellbar; ja, wir sehen, dass die höheren Tiere, denen besonders entwickelte und fein geregelte Leistungen obliegen, sich von diesem Einflusse ganz frei machen, indem sie thermostatische Vorrichtungen ausbilden, mittels deren sie ihre Körpertemperatur innerhalb enger Grenzen konstant erhalten können. Die Konzentrationen sind vielfach durch die Löslichkeit der Stoffe begrenzt; es bleibt als überall anwendbares Mittel zur Regelung der Reaktionsgeschwindigkeiten nur noch die Anwendung von Katalysatoren übrig, welche allerdings die Aufgabe mit idealer Vollkommenheit zu lösen gestatten.

Ich darf mich in diese physiologischen Fragen nicht vertiefen, wollte aber nicht unterlassen, auf die allgemeine Bedeutung der Katalyse nach dieser Richtung hinzuweisen. Dies scheint mir gerade zu unserer Zeit besonders notwendig. Da die älteren Kenntnisse und Begriffe der Chemie, die sich wesentlich auf die Darstellung und die systematischen und genetischen Zusammenhänge der Stoffe bezogen, und die Gesetzte des Gleichgewichts und der Umwandlung derselben ausser Betracht liessen, für die Erklärung der physiologischen Erscheinungen sich vielfach als unzulänglich erwiesen haben, so macht sich jetzt eine Auffassung geltend, als sei die Chemie und Physik überhaupt ausser stande, zur Lösung des Rätsels vom Leben etwas Entscheidendes beizutragen. Hiergegen möchte ich mit allem Nachdruck darauf hinweisen, dass die physikalische oder allgemeine Chemie, in deren Gebiet diese Fragen zum allergrössten Teile fallen, eine sehr junge Wissenschaft ist. Diejenigen von Ihnen, welche 1892 die Heidelberger Naturforscherversammlung besucht haben, werden sich erinnern, dass sie sozusagen damals zum ersten Male als eben erwachsenes Mägdlein an die Oeffentlichkeit trat. Bisher hat sie noch so viel im eigenen Hause zu thun gefunden, dass ihre Bethätigung in den Nachbargebieten nur selten hat erfolgen können; auch darf nicht verschwiegen werden, dass manche unberufene Hand die hier vorhandenen Früchte hat pflücken wollen, ohne Verständnis, wie man mit ihnen umzugehen hat. Es ist meine volle, wiederholt ausgesprochene, wissenschaftliche Ueberzeugung, dass durch die neueren Fortschritte der Chemie der Physiologie eine Entwicklung bevorsteht, welche an Bedeutung der nichts nachgeben wird, welche Liebig seiner Zeit durch die erste systematische Anwendung der chemischen Wissenschaft bewirkt hat.

Was nun die Eigenschaft der Enzyme anlangt, sind diese vorwiegend bisher qualitativ untersucht worden. Die quantitative Arbeit stösst auf grosse Schwierigkeiten, die in der Veränderlichkeit dieser Stoffe liegen, die meist mit dem Verluste der katalytischen Wirkung verbunden ist. Die bisher untersuchten Enzyme zeigen im wesentlichen die chemischen Eigenschaften der Eiweissstoffe, doch sind über die Frage nach ihrer chemischen Natur die Akten noch keineswegs geschlossen. Ich möchte meine Ueberzeugung dahin aussprechen, dass bei eingehenderer Forschung Uebergänge zwischen den eiweissartigen Produkten, an denen bisher Enzymwirkungen nachgewiesen worden sind, und den einfacher zusammengesetzten Stoffen der organischen Chemie sich werden finden lassen. So scheint beispielsweise die katalytische Beschleunigung gewisser Oxydationswirkungen, welche dem Hämoglobin eigen ist, auch in den eiweissfreien Abkömmlingen, insbesondere im Hämatin noch erhalten zu sein, und eine Verfolgung dieser Verhältnisse in den Abbauprodukten des Blutfarbstoffes wäre von nicht geringem Interesse.

In den wenigen Fällen, in denen der Geschwindigkeitsverlauf einer Enzymwirkung einigermaassen einwandfrei studiert worden ist, haben sich widersprechende Resultate gezeigt; während die einen Autoren eine weitgehende Uebereinstimmung mit den einfachen Gesetzen gefunden haben, die für die anorganischen Katalysatoren gültig sind, konstatieren die anderen Abweichungen. Einer mir vorliegenden, noch unveröffentlichten Untersuchung, der ich ein grosses Zutrauen zu schenken geneigt bin, entnehme ich, dass in der That das Zeitgesetz der Enzymwirkung von dem einfachsten Schema der Reaktionsgeschwindigkeit abweicht; doch ist auch diese Frage noch keineswegs spruchreif.

Die Frage nach dem Umfange der Stoffe, welche durch ein gegebenes Enzym nach einem gewissen Schema verändert (z. B. hydrolytisch gespalten) werden, ist gleichfalls erst in ihren Anfangsstadien begriffen, und es scheinen hier



ähnliche Mannigfaltigkeiten wie bei den anderen Katalysatoren. Die schönen Untersuchungen von E. Fischer haben gezeigt, dass gelegentlich sehr geringe Verschiedenheiten, welche die heutige Chemie als stereochemische deutet, Verschiedenheiten in der Wirkung eines gegebenen Enzyms verursachen können. Ob dies mit einer etwaigen symmetrischen Beschaffenheit des Enzyms selbst zusammenhängt, oder auf anderen Gründen beruht, scheint mir noch nicht unzweideutig entschieden zu sein.

Meine Herren! Ich muss zum Schlusse eilen. Ich habe Ihnen nicht einigermaassen abgerundete Ergebnisse eines wohluntersuchten Gebietes vorlegen können, sondern habe meine Aufgabe darin suchen müssen, Ihnen weite Gebiete fruchtbaren Landes zu weisen, das nur hier und da die ersten Anfänge systematischer Bebauung zeigt, dessen Fruchtbarkeit und Wichtigkeit aber bereits ausserhalb jedes Zweifels steht. Lag dieses Land auch ausserhalb der Gebiete, in denen die Chemie der Vergangenheit sich heimisch fühlte, so hat unsere rastlos vorwärts strebende Wissenschaft doch jetzt schon begonnen, mit ihren neuen Geräten den neuen Acker fruchtbar zu machen. Dass es nicht nur das chemisch-wissenschaftliche Interesse ist, welches hier die Arbeit dankbar macht, glaube ich Ihnen am Beispiele der physiologischen Anwendungen bereits gezeigt zu haben. Dass aber auch in technischer Beziehung die wissenschaftliche Kenntnis und Beherrschung der katalytischen Erscheinungen unabsehbare Folgen haben muss, tritt schon jetzt bei der mehr zufälligen Anwendung dieses Hilfsmittels hervor. Der letzte grosse Triumph der deutschen technischen Chemie, die Synthese des Indigos, welche eben die wirtschaftlichen Verhältnisse ganzer Länder umgestaltet, enthält als einen wesentlichen Faktor eine neue Katalyse: die Oxydation des Naphthalins durch Schwefelsäure lässt sich nur bei Gegenwart von Quecksilber genügend glatt durchführen. Dass die Schwefelsäure selbst sowohl nach dem alten wie dem neuen Verfahren auf katalytischem Wege gewonnen wird, brauche ich nur zu erwähnen. Ueberlegt man, dass die Beschleunigung der Reaktionen durch katalytische Mittel ohne Aufwand von Energie, also in solchem Sinne gratis vor sich geht und dass in aller Technik, also auch in der chemischen, Zeit Geld ist, so sehen Sie, dass die systematische Benutzung katalytischer Hilfsmittel die tiefgehendsten Umwandlungen in der Technik erwarten lässt.

Meine Herren! Erlauben Sie mir, mit einer persönlichen Erinnerung zu schliessen. Als vor vier Jahren das Leipziger physikalisch-chemische Institut in sein schönes, neues Heim übersiedelte, ging ich nicht ohne Sorge der neuen Periode entgegen. Die eben abgeschlossene war so fruchtbar gewesen. Grosse Gebiete, wie die chemische Dynamik und die Elektrochemie hatten grundsätzliche Förderungen erfahren, und es schien, als sollte für das neue Heim an Stelle der frischfröhlichen Eroberungszüge ins neue Land nur noch die nüchterne Aufgabe der Durcharbeitung des Gewonnenen übrig bleiben. Da sagte ich mir: ein Stückchen Urwald wenigstens müssen wir haben, und das Glück des Vordringens ins möglichst Unbekannte wollen wir um keinen Preis missen. Und von allen Richtungen, die wir zu diesem Zweck einschlagen konnten, schien mir keine dankbarer und hoffnungsreicher als die Katalyse. Ich hoffe, auch Sie, meine Herren, überzeugt zu haben, dass ich mich in der Wahl nicht getäuscht hatte.

(Aus der allgemeinen Sitzung am 27. September.)

Nernst-Göttingen:

Ueber die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorieen für die Chemie[1]).

Die modernen physikalischen Forschungen über die Elektrizität, die sich vornehmlich mit den elektrischen Schwingungen beschäftigen, dürfen nicht zu der oft gehörten Meinung verleiten, dass das Wesen der Elektrizität als ein Schwingungszustand zu erklären sei, ebensowenig, wie man Erschöpfendes über das Wesen der Luft erfährt, wenn man bei akustischen Untersuchungen ihre Schwingungen erforscht. Vielmehr ist durch jene Arbeiten kein Einwand gegen die Fluidumstheorie der Elektrizität, d. h. die Auffassung derselben als körperliches Agens, entstanden, und die Elektrochemie ist wahrscheinlich berufen, hier weiterzudringen.

Das Gebiet der Elektrochemie ist das des Werdens und Vergehens der Ionen, wie das der Chemie das Entstehen der Molekeln aus den Atomen und umgekehrt bildet, und da die Ionen vermöge der Eigenschaften des Wassers wesentlich in diesem vorkommen, so sind die wässrigen Lösungen das vornehmlichste Versuchsobjekt elektrochemischer Forschung.

Der Untersuchung ionenhaltiger Lösungen stehen nun nicht nur alle rein chemischen Methoden zu Gebote, sondern ausserdem noch alle die, welche sich mit der elektrischen Ladung der Ionen beschäftigen, so hat Arrhenius durch Anwendung der van't Hoff-Avogadroschen Regel die Menge der Ionen neben den neutralen Molekeln kennen gelehrt, Hittorf ihre Identität mit den chemischen Radikalen und ihre Konstitution, Kohlrausch ihre Beweglichkeit und Ostwald hat mittels dieser Methoden ein exaktes Maass für die Stärke der Säuren geschaffen.

Die Methode (des Vortragenden), mittels Spannungs-

1) Erschien ausführlich im Verlage von Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.



messungen gegen ein Elektrodenmetall die Konzentration der Ionen dieses Metalles in der Lösung zu finden, hat zur quantitativen Bestimmung von so minimalen Quantitäten geführt, wie sie selbst mittels der Spektralanalyse nicht zu erkennen sind, und Ostwald wie Arrhenius haben so die ungeheuer kleine Ionenspaltung des Wassers, eine äusserst wichtige chemische Grösse, gemessen.

Während diese Methoden gleichsam Sonden sind, um die Natur der Ionen von den verschiedensten Seiten abzutasten, giebt die Elektrizität auch die Mittel, um die chemischen Verbindungen in ihre Bestandteile zu trennen, indem bei der Elektrolyse die Ionen ihrer Ladungen beraubt werden und in neutralem Zustande zur Abscheidung gelangen. In der aufzuwendenden Spannung überwindet man die Kraft, welche die Ionen in ihrem Zustande zu erhalten strebt, und da man die elektrische Spannung beliebig steigern kann, so vermag man auch die stärksten chemischen Affinitäten zu überwinden. Daher gelang es Davy, durch Elektrolyse die Alkalimetalle zu isolieren, und Moissan erreichte die Darstellung des elementaren Fluors.

Wenn umgekehrt ein Stoff, z. B. ein Metall, unter Ionenbildung in Lösung geht, so muss eine Elektrizitätsverschiebung eintreten, die den Ursprung der Stromerzeugung in den galvanischen Elementen (Theorie des Vortragenden) darstellt. Solche Dislokationen der Elektrizität treten auch bei vielen einfachen chemischen Vorgängen auf, wie bei der Auflösung eines Metalles in einer Säure, wo die Elektrizitätsladungen von dem vorher in Ionenform vorhandenen Wasserstoff auf das Metall übergehen, welches somit in Ionen verwandelt wird.

Man könnte daher wohl vermuten, dass alle chemischen Kräfte elektrischer Natur seien. Eine weitgehende Analogie zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen ist allerdings vorhanden, indem der chemische Reaktionsverlauf proportional der treibenden Affinität und umgekehrt dem chemischen Widerstande nach einer Art Ohmschen Gesetzes sich abspielt, so dass man z. B. die elektromotorische Kraft, die ein galvanisches Element entfaltet, als einen Maassstab für die Affinität des im Element sich abspielenden chemischen Prozesses betrachten muss. Diese elektrische Methode der Affinitätsmessung ist zwar nicht die einzige, aber wo sie anwendbar, die genaueste und bequemste.

Damit ist natürlich noch kein Anhalt dafür gewonnen, ob die Affinitätskräfte wirklich elektrischer Natur seien, und man hat wohl die Ansicht vertreten, als sei diese Frage überhaupt müssig und man wisse genug, wenn man nur ihre Grösse kenne, doch darf die Forschung selbst vor gewagt erscheinenden Hypothesen nicht zurückschrecken, um in den Mechanismus der Vorgänge einzudringen, ebenso, wie es ein berechtigtes Interesse darstellt, danach zu fragen, ob eine Maschine durch Dampf, Wasser oder Elektrizität getrieben wird, trotzdem man schon weiss, dass sie so und so viele Pferdekräfte produziert.

Die Berzeliussche Theorie der chemischen Affinität, die alle Verbindungen dualistisch aus einem positiv- und einem negativ-elektrischen Radikal bestehend betrachtete, konnte der Entwicklung der organischen Chemie nicht Stand halten, wonach für eine grosse Klasse von Verbindungen die unitarische Auffassung auf Grund der Valenztheorie sich bewährte. Heute scheinen beide Auffassungen nebeneinander ihre Berechtigung zu haben, indem man positive und negative Ionenbildner unterscheidet, d. h. Elemente und Radikale, die nach ihrer Verbindung unter geeigneten Bedingungen zur Aufnahme der entsprechenden Elektrizitätsladungen befähigt sind. Während aber Berzelius die Stärke der Affinität durch die Verschiedenheit der Ladungen erklären wollte, weiss man seit Faraday, dass äquivalente Mengen selbst der Elemente verschiedenster Affinität genau gleich grosse Elektrizitätsladungen tragen. Für diese auffallende Thatsache findet sich eine äusserst anschauliche Erklärung, wenn man gemäss einer Andeutung von Helmholtz die Elektrizität als einen Stoff, und zwar von atomistischer Struktur, bestehend aus positiven und negativen Elektronen, auffasst und demnach die Ionen als chemische Verbindungen der Elemente mit solchen Elektronen betrachtet. Zu einer solchen chemischen Theorie der Elektrizität haben auch noch ganz andere Untersuchungen hingeleitet, über die Kaufmann in seinem Vortrag berichtet hat, aus denen sich sogar das Atomgewicht der negativen Elektronen zu etwa $^1/_{2000}$ ergab. Die Eigentümlichkeiten der beiden Elektronenelemente, welche sie vor allen anderen auszeichnet, sind die besonderen, von einer Attraktion so verschiedenen Kraftwirkungen, die ebenso deren Individualitäten bedingen, wie andere Eigenschaften die spezielle Natur der anderen Elemente charakterisieren.

Die Auffassung der Ionen als gesättigter chemischer Verbindungen von Atom und Elektron führt zu lauter realen Konsequenzen, so sind z. B. die Natrium-Ionen ebenso weitgehend vom elementaren Natrium verschieden, wie etwa Natriumchlorid; so sind ferner in den Molekularverbindungen der Wernerschen Theorie die gesättigten Ammoniakmolekeln auch durch Ionen vertretbar, verhalten sich also chemisch analog. Weitere Folgerungen in diesem Sinne finden sich bei Abegg und Bodländer.

Die letzte Konsequenz dieser Anschauung, nämlich die Existenz einer Verbindung von + und — Elektron, ist mangels eines geeigneten „Reagens" noch unzugänglich, doch dürfte diese Molekel vielleicht eine wesentliche Rolle in der Welt des Lichtäthers spielen.

Das Verhältnis von unitarer und dualistischer Auffassung lässt sich auf dieser Basis folgendermassen darstellen: alle Elemente oder Radikale besitzen Affinität sowohl zu positiven oder negativen Elektronen, mit denen sie Ionen bilden, wie auch eine nicht polare Attraktion zu einander. Letztere bedingt z. B. die Verbindung der beiden Wasserstoffatome zu einer Wasserstoffmolekel, ferner die Existenz von Schwefelphosphor, Chlorjod u. s. w., oder der Metallverbindungen, insbesondere aber der Kohlenstoffderivate.

Bei der Reaktion positiver und negativer Elemente miteinander wird jedoch auch eine Elektronmolekel addiert und bei der Ionenspaltung aufgespalten, und es erscheint besonders bemerkenswert, dass solche Verbindungen offenbar infolge der Elektronaddition sich



auffällig viel stärker von ihren Komponenten unterscheiden, als die Verbindungen der gleichartigen Elemente, bei denen kein Elektron mitzuwirken scheint. So bleiben die Verbindungen von Metallen metallisch, von Metalloïden metalloïdisch, während z. B. bei der Verbindung von Natrium und Chlor das entstehende Salz etwas ganz Neuartiges ist.

Möglicherweise giebt es auch Elemente, die mit dem + Elektron allein reagieren, ohne dass ein anderes Element das — Elektron bindet, so dass letzteres in Freiheit gesetzt wird und sich in den Becquerelstrahlen wahrnehmbar macht.

Wenn auch diese chemische Theorie der Elektrizität noch weit davon entfernt ist, ein fertiges Lehrgebäude zu sein, so hat sie doch dadurch ihre Berechtigung, dass sie eine neue Anregung für zukünftige Forscherarbeit in sich birgt.

REPERTORIUM.

TRINKWASSERREINIGUNG DURCH OZON NACH DEM SYSTEM SIEMENS & HALSKE, A.-G., BERLIN [1]).

Von Dr. *Gg. Erlwein*.

Die Firma Siemens & Halske, A.-G., hat auf ihrem Grundstück in Martinikenfelde (Berlin), hart an der Spree, ein Versuchs-Ozonwasserwerk für ein stündliches Wasserquantum von 10 cbm (ungefähres Tagesbedürfnis eines Städtchens von etwa 5000 Einwohnern) errichtet, in welchem sie das elektrochemische Ozonverfahren zur Reinigung, bezw. Sterilisation von Trinkwasser in fast dreijährigem Betriebe im Zusammenarbeiten mit namhaften Wassertechnikern und Hygienikern auf seine praktische Brauchbarkeit für den Wasserwerksbetrieb geprüft hat. Als Absorptionsapparate für Ozon fanden dabei skrubberähnliche, mit kleinen Kieselsteinen gefüllte Türme aus Mauerwerk Verwendung, in welchen das durch eine vorangegangene Schnellfiltration (Filtergeschwindigkeit: 5 cbm pro Quadratmeter Sandfläche und Stunde) von den Schwebesubstanzen befreite Rohwasser in feiner Verteilung über die Steine herabrieselt und der aufsteigenden konzentrierten Ozonluft im Gegenstrom begegnet. Als Ozonapparate wurden Siemenssche Platten- und Röhrenapparate mit und ohne Lufttrocknung verwandt, die mit Spannungen von 8000, bezw. 12000 Volt arbeiteten und im Mittel 20 bis 25 g Ozon pro Pferdekraftstunde bei einer Ozonkonzentration von 3 g pro Kubikmeter ozonisierter Luft gaben. Die mit dieser Martinikenfelder Probeanlage erzielten bakteriologischen und chemischen Resultate sind nach dem abschliessenden Berichte die folgenden:

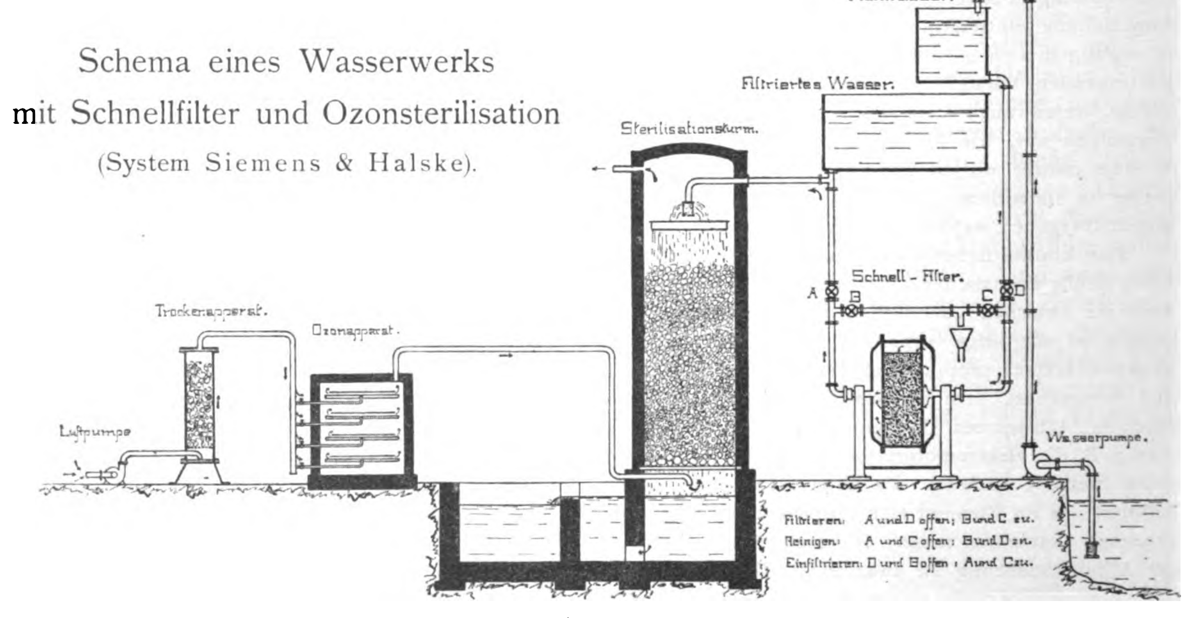


Fig. 357.

A) Bakteriologische: Bei dem in den Ozonturm eintretenden Spreewasser, das im Kubik-

1) Der Artikel ist erschienen in „Schillings Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung", Nr. 30 und 31, 1901, und in der „Gesundheit", Nr. 15, 1901.



centimeter 100000 bis 600000 Keime enthielt, und das vor Eintritt in den Turm durch Sand-Schnellfilter (Patent Kröhnke) von den Schwebesubstanzen gereinigt war, konnte, trotz seiner

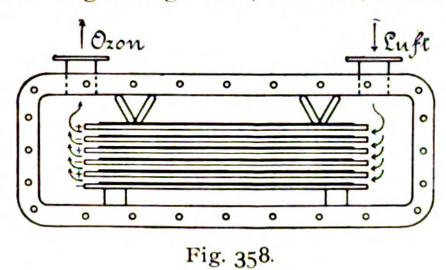


Fig. 358.

ungünstigen Beschaffenheit, in den meisten Fällen durch die Ozonbehandlung eine voll-

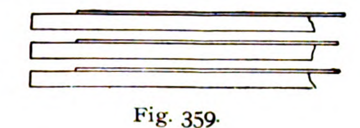


Fig. 359.

ständige Sterilität, in allen Fällen aber eine Reduktion der Keime auf 2 bis 9 pro Kubikcentimeter, also auf eine Anzahl erhalten werden, die weit unter der im Wasserwerksbetrieb praktisch zulässigen Grenze von 100 Keimen pro Kubikcentimeter liegt

B) Chemische: Der Oxydationsgrad des Versuchswassers, im Mittel 3,76 (Sauerstoff) oder 14,9 (Permanganat), wurde durch die Ozonbehandlung im Mittel um rund 18% vermindert. Der Luftgehalt des Wassers erfuhr durch die Ozonbehandlung eine Zunahme von 10 bis 12%, der Sauerstoffgehalt eine solche um 36 bis 39%. Salpetersäure-Zunahme tritt nicht ein. Das aus dem Sammelbassin geruch- und geschmacklos abfliessende Wasser zeigt keine Ozonreaktion mehr. Der Ozonverbrauch (O_3) pro Kubikmeter sterilisierten Wassers beträgt 2 g.

Die Ozonisierungskosten eines Kubikmeters Wasser in einem Ozon-Wasserwerk Siemensschen Systems betragen, eine Anlage mit stündlicher Leistung von 120 bis 150 cbm zu Grunde gelegt und die Pferdekraftstunde zu 5 Pf. angenommen, im ganzen 1,726 Pf., davon entfallen auf Energiekosten 1,086 Pf., auf Löhne, Reparaturen und Schnellfilter-Reinigung 0,229 Pf., auf Verzinsung und Amortisation 0,411 Pf. Die sämtlichen Unkosten für 1 cbm sterilisiertes Wasser an der Verbrauchsstelle stellen sich inkl. Schnellfiltration, Pumpkosten für Türme und Hochdruckleitung mit Amortisation und Verzinsung, inkl. der Amortisation des städtischen Rohrnetzes, auf 5,031 Pf. Die Kosten einer 150 cbm-Anlage kommen, exkl. städtisches Rohrnetz, auf 135000 Mk., wobei Gebäude, Schnellfilter-Anlage und die Pumpen für das Hochdrucknetz rund 60000 Mk. ausmachen.

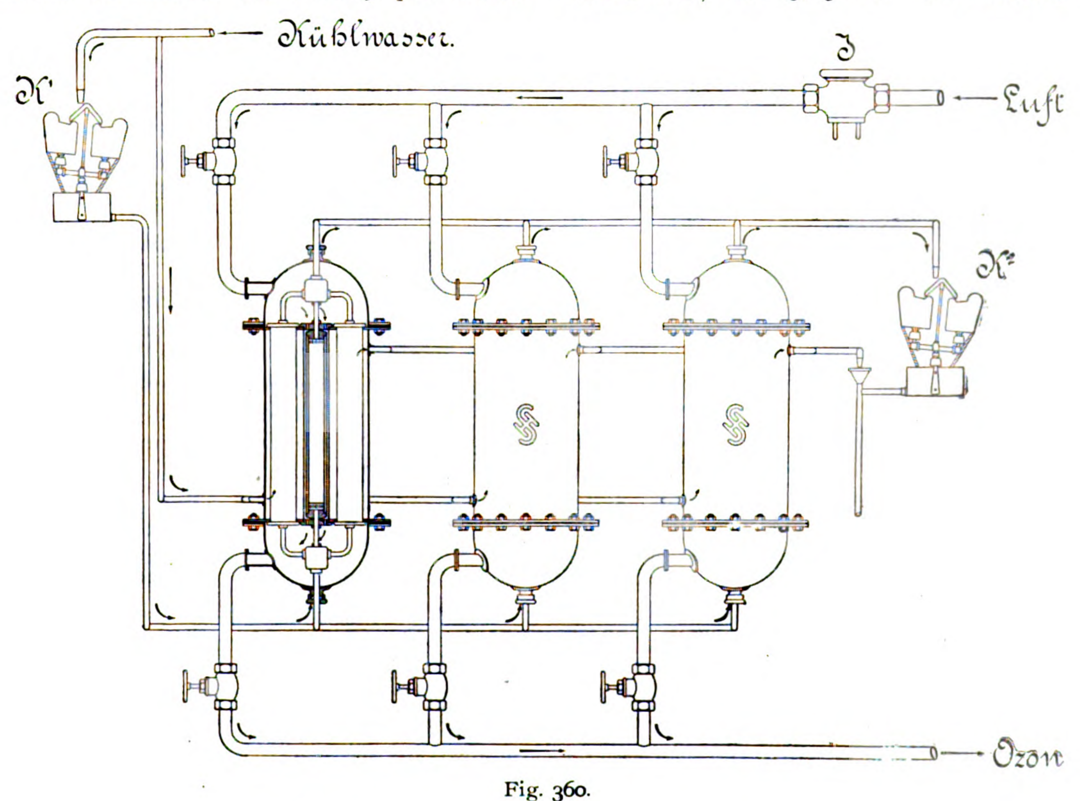


Fig. 360.

Am Schlusse des Siemensschen Berichtes wird das jetzt technisch betriebssicher durchgebildete Ozonverfahren, das in der Praxis mit

einer Schnellfiltration (Vorfiltration mit Filtergeschwindigkeit von 3 bis 5 cbm pro Quadratmeter Schnellfilter-Sandfläche und pro Stunde) kombiniert werden soll, zunächst für die Entkeimung der für die Trinkwasser-Versorgung bestimmten Oberflächenwasser empfohlen. Aber auch für Wasser-Enteisenung wird es als verwendbar hingestellt in solchen vereinzelten Fällen, in welchen die Enteisenung, bezw. Entfärbung des Wassers nach den jetzt üblichen Methoden der Lüftung und Rieselung infolge der Gegenwart huminsauren Eisens befriedigende Resultate nicht giebt.

Die Anordnung der Martinikenfelder 10 cbm Versuchsanlage ist aus Fig. 357 (siehe S. 1006) zu ersehen. Sie besteht aus drei Teilen:

1. Einer Schnellfilteranlage (auf Axe drehbare, leicht auswaschbare Sandschnellfilter-Elemente Patent Kröhnke), durch welche das Rohwasser (Spreewasser, der Spree beim Ausfliessen aus Berlin entnommen) von seinen Schwebestoffen befreit wird,

2. dem mit kleinem Kies gefüllten Sterilisationsturm, in welchem das in feiner Verteilung herunterrieselnde Wasser der nach oben strömenden Ozonluft begegnet, sich mit Ozon sättigt und sterilisiert wird, und

3. dem im hermetisch geschlossenen Kasten stehenden Ozonapparat, bestehend aus isoliert aufeinander liegenden Plattenpaaren (Metall einerseits, Glas mit äusserem Stanniolbelag anderseits), die an den Hochspannungspolen liegen und durch deren Entladungsraum getrocknete Luft getrieben wird.

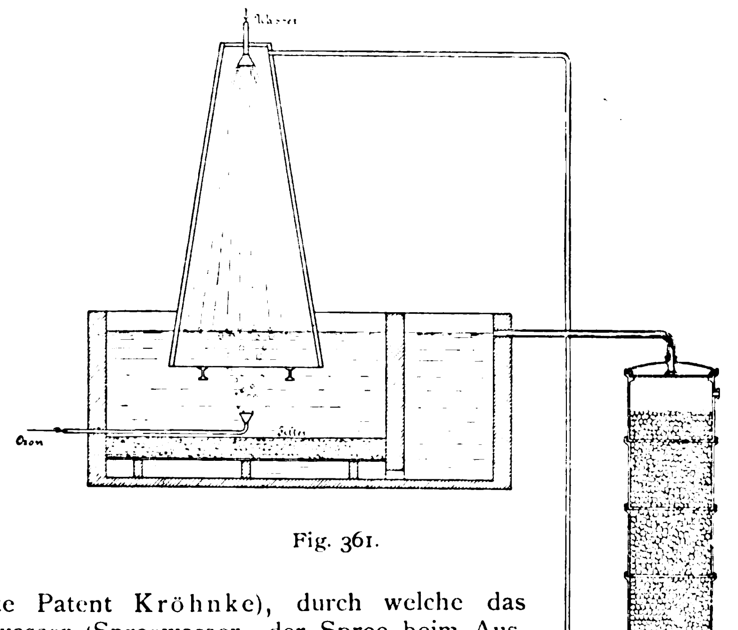


Fig. 361.

Fig. 362 stellt eine Dispositionszeichnung eines grösseren Ozonwasserwerks Siemensschen Systems dar für Leistung von 120 bis 150 cbm pro Stunde. Ein solches Ozonwasserwerk setzt sich aus Schnellfilteranlage (System Kröhnke) und der eigentlichen Ozonapparatur, Ozonapparaten, Transformatoren und Dynamos, Sterilisationstürmen, sowie aus den Antriebsmotoren (Lokomobilen oder Dampfmaschinen oder Turbinen) zusammen.

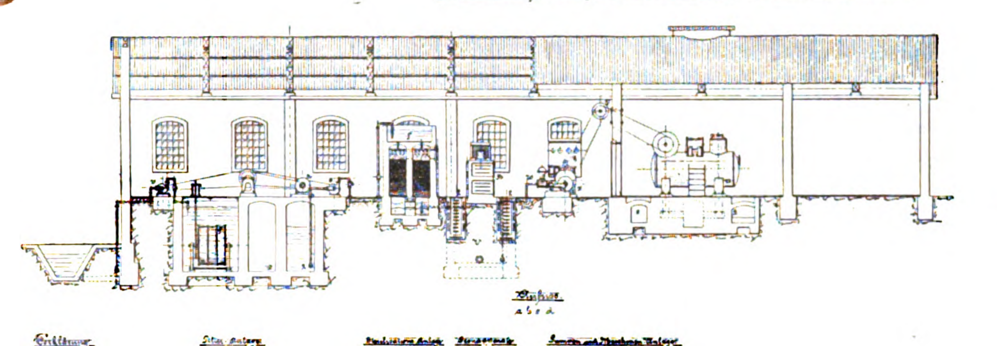
Die Figuren 358, 359 und 360 geben ein Bild von den neueren Typen der Siemensschen Platten- und Röhren-Ozonapparaten.

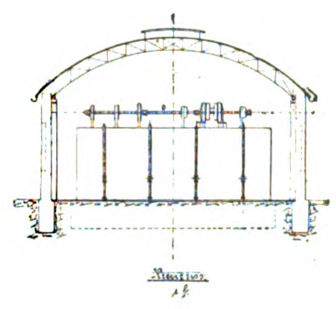
Bei den Platten-Ozonapparaten ist der Entladungsraum durch planparallele Metallplatten abgegrenzt, und zwar ist die obere Platte eine zum Teil mit Stanniol belegte Glasscheibe; die untere, durch dazwischen gelegte Glasstreifen davon isoliert, ist eine ozonresistente Metallplatte. Die Zuführung der vorgetrockneten und vorgekühlten Luft in den Entladungsraum erfolgt entweder in der Längsrichtung der Platten oder central durch die untere der beiden Platten. Beide an Hochspannung von 12000 Volt liegende Platten sind gegen Erde isoliert. Ein Plattenpaar von 1 qm Entladungsfläche erfordert zum Betriebe $^1/_2$ Pferdekraft. Mit einer HP-Stunde liefern die Plattenapparate 20 bis 25 g Ozon (O_3), wenn die durchgeleitete Luftmenge so gewählt wird, dass die sogen. sterilisationssichere Ozonkonzentration von 2,5 bis 3 g pro Kubikmeter Luft entsteht.

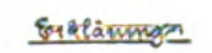
Der Entladungsraum der neueren Siemensschen Röhren-Ozonapparate wird dagegen durch konzentrische Metallröhren gebildet, die beide durch Leitungswasser gekühlt werden. Zwischen beide Metallröhren ist ein Dielektrikum in Form eines Glimmercylinders eingeschoben, der an der Innenseite des äusseren Rohrs anliegt. Sieben solcher Röhrenapparate sind zu einem Apparate vereinigt. Die einzelnen Röhren sind nach Art der Dampfkesselsiederohre in einem verschlossenen Cylinder eingelötet, in welchem Kühlwasser für die gemeinsame Kühlung der Röhrenaussenseiten cirkuliert. Die äusseren Röhren liegen durch das zum Kühlen benutzte Leitungswasser an Erde. Die inneren Röhren werden ebenfalls durch durchfliessendes Leitungswasser gekühlt, das ihnen mittels der sogen. Kipp-Apparate, zweier auf isolierter Stange befestigter, auf Schneide abwechselnd umkippender Becher stets isoliert gegen die Erde zu- und abgeführt wird. Diese mit doppelter Wasserkühlung arbeitenden Röhrenapparate geben ebenfalls 20 bis 25 g Ozon (O_3) pro

Pferdekraftstunde bei Ozonkonzentration von 3 g pro Kubikmeter Luft.

Oestenturm mit Regenbrause und dahinter liegendem Sandschnellfilter und rechts der dahinter







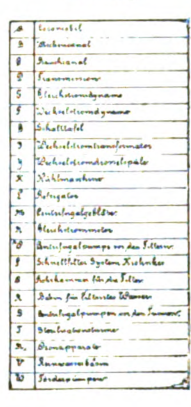


Fig. 362.

Aus Fig. 361 ist das Arrangement einer Enteisenungs-, bezw. Entfärbungsanlage von Wasser mittels Ozon ersichtlich. Links der geschaltete, mit Kiessteinen gefüllte Ozonturm. Gang des Ozonstroms: vom Kiesturm nach dem Oestenturm.

NEUE BÜCHER.

Zur Umrechnung des aus Calciumcarbid entwickelten Rohacetylens auf die für Handelsware geltenden Normalien. Von Dr. Richard Hammerschmidt in Nürnberg. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 1901. 15 Seiten mit einer Faktorentabelle zur Umrechnung und einer Tafel mit graphischer Darstellung der Faktorentabelle. Preis 0,40 Mk.

Die Gasausbeute eines Kilogramms Calciumcarbid (Handelsware) soll nach den vom Deutschen Acetylenverein festgestellten Bestimmungen 290 Liter bei 15° und 760 mm Druck sein. Da die Ermittlung des Gaswertes des Carbids oft bei anderen Temperaturen bequemer zu machen sein wird, und es nicht ganz einfach ist, alle Korrektionen (z. B. Glasausdehnung u. s. w.) anzubringen, hat Fröhlich eine Tabelle zusammengestellt, aus der der Faktor, mit dem die gefundene Gasausbeute zur Reduktion auf 750 mm und 15° multipliziert werden muss, direkt zu entnehmen ist. Verf. hat der Tabelle eine möglichst allgemeinverständliche Darstellung des Weges zugefügt, wie man zu dieser Tabelle gelangt. H. D.

Tabelle zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Von Dr. O. Fröhlich. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 1901. Preis 1,50 Mk.

Die in vorstehendem Referat erwähnte Tabelle von Fröhlich in handlicherer und grösserer Form. Der Preis dürfte wohl etwas zu reichlich bemessen sein. H. D.

Jahrbuch für Acetylen und Carbid. Berichte über die wissenschaftlichen und technischen Fortschritte. Im Auftrage des Deutschen Acetylenvereins herausgegeben

von Dr. M. Altschul, Dr. Karl Scheel, Professor Dr. J. H. Vogel, Berlin. Band II, Jahrgang 1900. Verlag von C. Marhold, Halle a. S. 194 Seiten mit 89 Figuren. Preis 10 Mk.

Im vorjährigen, dem ersten Bande dieses Jahrbuches, hatten sich Verff. bemüht, ausser der Zusammenstellung der Fortschritte in der Acetylen- und Carbidwissenschaft und -Industrie des Jahres 1899 einen Ueberblick der Entwicklung dieser Industrieen aus der vorhergehenden Zeit seit ihrem Bestehen zu geben. Raummangel hinderte, dieses Vorhaben erschöpfend durchzuführen, weshalb in diesem zweiten Bande noch vieles nachgeholt wird, wenngleich sein Inhalt sich der Hauptsache nach aus dem Jahre 1900 rekrutiert. Das Buch zerfällt in die Teile: 1. Carbid, 2. Acetylen, 3. Verschiedenes (Explosionen, Ausstellungen, Kongresse, Preise, Versandbedingungen), 4. Acetylen- und Carbid-Litteratur, 5. deutsche Patente. Besonders wertvoll wird Interessenten die Litteratur-Zusammenstellung sein, die allerdings wohl der Vervollkommnung bedarf. Verff. scheinen unter den Lehrbüchern der anorganischen Chemie der sonst doch wohl nur sehr stellenweise geschätzten anorganischen Chemie von Erdmann die Palme zuzuerkennen, da sie (neben den Grundlinien von Ostwald) allein gewürdigt wird, in die Reihe der Monographieen aufgenommen zu werden. Warum sind nur die deutschen Patente, nicht die ausländischen in der Patentlitteratur berücksichtigt? Das Sach- und Namenregister, sonst ein sehr wesentlicher Bestandteil der Jahrbücher und laufenden Jahresberichte, ist nach Ansicht des Ref. zu wenig ausführlich. In ersterem könnten die betreffenden Autorennamen, in letzterem den Autorennamen der Text oder Inhalt ihrer Veröffentlichung beigefügt werden, wodurch das Register sehr gewinnen dürfte. Im allgemeinen erkennt Ref. den grossen Wert des Buches und die sehr schöne Bearbeitung der Jahresernte vollkommen an. H. D.

Jahrbuch der Elektrochemie. VII. Jahrgang. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1900. Herausgegeben von W. Nernst und W. Borchers. 596 Seiten mit 196 Figuren. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1901. Preis 24 Mk.

Es dürfte genügen, auf das Erscheinen des siebenten Bandes dieses für jeden Elektrochemiker wohl unentbehrlich gewordenen Werkes hinzuweisen. Die Bearbeitung der einzelnen Abschnitte ist im wesentlichen wie im Vorjahre auf die bewährten Mitarbeiter Borchers, Danneel, Elbs und Küster verteilt. Der Umfang hat — ein Zeichen für das stetige Wachsen thätigen Interesses an unserer Wissenschaft — auf nahezu das $1\frac{1}{2}$fache des vorigen Bandes zugenommen. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 820. Glaessner, Arthur, dipl. Chemiker, Assistent an der k. k. Deutschen Techn. Hochschule, Prag I, Hussgasse.

„ 821. Russ, Franz, Chemiker, k. k. Deutsche Techn. Hochschule, Prag I, Hussgasse.

„ 822. Bernouilli, Aug., cand. phys., Basel, Leimenstrasse 78.

Adressenänderung.

Nr. 764. Friedberger, jetzt: Dresden, Strehlener Strasse 12, I.

Berichtigungen.

Heft 63, Seite 883, Spalte 1, Zeile 8 v. u. lies P. Rieder statt R. Rieder.

Heft 63, Seite 885, Spalte 2, Zeile 15 v. o. lies 6600 PS statt 6000 PS.

Heft 63, Seite 886, Spalte 2, Zeile 18 bis 20 v. o. sollen lauten: dem Rechte der Kooptation, insbesonders Zuziehung eines weiteren Ortsgruppen-Mitgliedes, gewählt. Der in elektrochemischen Kreisen wohlbekannte Herr Huber-Werdmüller in Zürich soll gebeten werden, der Kommission als beratendes Mitglied beizutreten, wozu er sich inzwischen gern bereit erklärt hat.

Zu dem Bericht der Ortsgruppe Zürich bemerkt Herr C. Schall, dass er seine Zustimmung zum Antrag Friedheim nur unter Berücksichtigung der gegenwärtig waltenden Verhältnisse gab, dies aber aus Zeitmangel in der Sitzung selbst nicht hervorheben konnte.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 73. 21. November 1901. VII. Jahrgang.

APPARAT ZUR DEMONSTRATION UND BESTIMMUNG VON IONENBEWEGLICHKEITEN.

(Siehe Steele, Trans. Chem. Soc. London **79**, 414—429; Abegg, diese Zeitschr. **7**, 618.)



Der Apparat besteht aus einem Kasten von rechteckigem Querschnitt; die beiden sich gegenüberliegenden grossen Wände sind Spiegelglasscheiben. Auf dem Rand des Kastens befinden sich, mittels Schrauben an beliebiger Stelle fixierbar: 1. eine federnde Klemme zum Halten des Elektrolysierrohres; 2. zwei federnde Halter für die beiden Elektrodenkammern; 3. zwei Klemmschrauben für die Stromzuleitungen (eine isoliert), die durch Drahtspiralen mit den in Korken befestigten Platinelektroden ständig verbunden sind.

Zur Vorbereitung des Versuchs sind zunächst die beiden Elektrodenkammern mit den Gelees der Indikator-Elektrolyten zu füllen. Diese werden hergestellt, indem man ungefähr $^1/_2$ bis $^3/_4$ normale Lösungen von $LiCl$ ($3\,^0/_0$) und Na-acetat ($6\,^0/_0$) mit so viel Gelatine (in Tafeln) auf dem Wasserbad versetzt, dass sie 12 bis 20 prozentig an dieser sind. Durch Zufügung einiger Körnchen von festem HgJ_2 bleiben sie steril und in gut verschlossenen Gefässen lange haltbar. Zum Verflüssigen benutze man nur das Wasserbad.

Die Elektrodenkammern verschliesst man vor der Füllung mit den dazu gehörigen Schlauchstücken und Korken, die beide mit Vaseline einzufetten sind, damit die erstarrten Gelees nicht daran haften; man schiebt die Korkstopfen so weit ein, dass sie die Rohrenden der Elektrodenkammern berühren. Die so montierten Elektrodenkammern setzt man in ihre Halterklemmen ein, füllt den Kasten mit kaltem Wasser so hoch, dass es die Kugeln der Elektrodenkammern kühlend umgiebt, und giesst die verflüssigten Gelees so hoch hinein, dass die Kugeln etwa halbvoll werden. Das Ende der Erstarrung ist dadurch konstatierbar, dass das Gelee völlig elastisch wird, was man bei leichtem Anschlagen der Elektrodenkammern an den Fingerknöchel erkennt. Erst nach dem völligen Erstarren (was bis $^1/_2$ Stunde dauern kann, bei $LiCl$ leicht noch mehr) füllt man die Kammern bis in den halben Hals mit dem flüssigen Indikatorelektrolyten, der aus $LiCl$ ($+ Li_2CO_3$), resp. Na-*acet* (+ Essigsäure) in beliebig grosser Konzentration (die Zusätze an Essigsäure nicht zu hoch wegen ihres Angriffs auf das Gelee) besteht, und setzt die Elektroden ein. Die Li-Kammer ist mit dem + Pol, die Acetat-Kammer mit dem — Pol der Stromquelle von

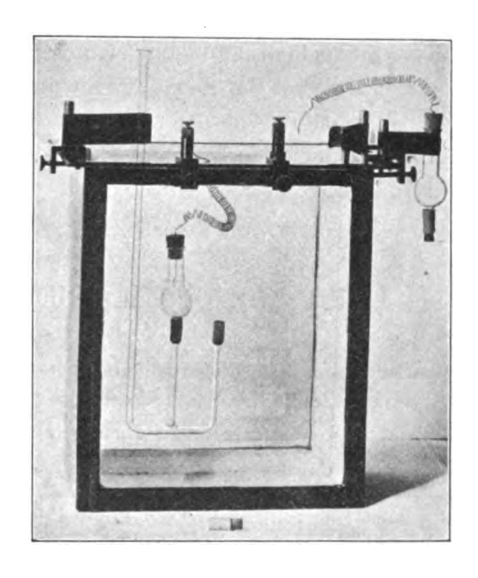


Fig. 363.

50 Volt zu verbinden. Das Elektrolysierrohr besitzt einen langen Halteschenkel, der zum Eingiessen des Elektrolyten oben trichterförmig ausläuft, die beiden kurzen Schenkel tragen Schlauchansätze, welche die ihrer Verschlüsse entledigten Elektrodenkammern aufnehmen und festhalten. Man zieht das Elektrolysierrohr so hoch, dass die Schlauch-Enden über das Wasserniveau des Kastens hervorragen und giesst durch das Halterohr so viel einer etwa $^1/_2$ normalen $NaCl$-Lösung (etwa $3\,^0/_0$) ein, dass (zur Verhütung des Einschliessens von Luftblasen) konvexe Flüssigkeitskuppen über den Schlauchenden stehen. Hierauf schiebt man möglichst schnell und gleichzeitig die beiden Elektrodenkammern in die Schläuche des Elektrolysierrohrs.

Es ist wichtig, die Elektroden schon zuvor mit der Stromquelle verbunden zu haben, damit möglichst keine Vermischung durch Diffusion aus dem und in das Gelee erfolgen kann. Die wandernden Grenzen werden so mit Sicherheit scharf und deutlich.

Sofort nach dem Zusammensetzen taucht man den Apparat bis an den halben Hals der Elektrodenkammern in das Wasser.

Die wandernden Grenzflächen erscheinen etwa 1/4 bis längstens 1/2 Stunde nach Beginn der Elektrolyse unterhalb der Schlauchverbindungen und können dann in der Projektion oder bei passender Beleuchtung durch Kathetometerablesung messend verfolgt werden.

Man kann die Elektrodenkammern mit ihrer Geleefüllung mehrfach benutzen, wenn man den flüssigen Elektrolyten darüber entfernt und durch luftdichten Verschluss das Austrocknen verhütet. Der Gummischlauch-Korkverschluss am unteren Ende genügt dazu nicht, sondern derselbe muss in Wasser oder mit Feuchtigkeit gesättigter Luft stehen. Man signiere die Elektroden mittels Fettstifts mit +, resp. —.

Die Dimensionen des gelieferten Elektrolysierrohres erfordern bei Füllung mit *NaCl*-Lösung etwa 50 Volt Spannung; will man wesentlich andere Spannungen benutzen, so braucht man derartig veränderte Längen des Elektrolysierrohres, dass der Potentialfall per Centimeter der gleiche, wie für die gelieferte Dimension bei 50 Volt ist.

Der komplette Apparat wird für 24 Mk., eine für kathetometrische Messung zur Beleuchtung bestimmte elektrische Doppellampe (4 Volt) mit Kugelgelenk-Verstellungen an Stativ für 12 Mk. von Herrn Mechaniker Erwin Kerker, Schuhbrücke 47, Breslau, geliefert. R. A.

(Eingegangen: 30. Oktober.)

ÜBER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE AN KOHLENANODEN.

Von Dr.-Ing. *L. Sproesser*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Fortsetzung.)

Versuch 20. NK III. Temperatur 60 bis 61° C.; Spannung 3,1 bis 3,2 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1	72,3	2,6	25,1	1,0	—
2	70,1	2,9	27,0	1,9	1,46
3	72,0	2,5	25,5	2,9	1,49
4	72,9	2,9	24,2	5,4	1,26
5	74,6	2,2	23,2	6,1	—
6	74,1	3,0	22,9	6,3	1,02

Im Voltameter niedergeschlagen 15,9 g *Cu* = 4,01 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen *O* 2,51 g,
somit Stromausbeute = 62,6 % } 12 %.
aus Gasanalyse berechnete „ = 74,6 „

Bilanz der Stromarbeit:

Ausbeute an wirksamem *O* . . . . = 63 %,
Verlust durch Reduktion und O_2-Entwicklung = 25 „
„ „ CO_2-Entwicklung . . . . . = 3 „
„ „ gelöste CO_2 . . . . = 3 „
„ „ sonstigen Angriff der Kohle [1]) . = 6 „

1) Dass in diesem Betrag etwa eine Perchloratbildung enthalten wäre, ist deshalb ausgeschlossen, weil in der Hitze Perchloratbildung überhaupt nicht stattfindet.

Versuch 21. KK III. Temperatur 58 bis 62° C.; Spannung 3,1 bis 3,2 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1/4	94,3	2,8	2,9	0,6	—
1/2	91,6	2,6	5,8	0,6	0,52
1	88,3	2,5	9,2	0,3	1,13
1 1/2	87,8	2,5	9,7	0,6	1,61
2	87,4	2,3	10,3	—	2,01
3	83,9	2,9	13,2	0,6	3,10
4	79,6	3,4	17,6	1,6	3,80
5	74,0	5,6	20,4	3,4	3,80
5 1/2	75,2	4,8	20,0	7,8	—
6	75,6	4,9	19,5	9,9	—

Im Voltameter niedergeschlagen 15,6 g *Cu* = 3,94 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen *O* 1,73 g,
somit Stromausbeute = 44,0 % } 38,7 %.
aus Gasanalyse berechnete „ = 82,7 „

Bilanz der Stromarbeit:

Ausbeute an wirksamem *O* . . . . = 44 %,
Verlust durch Reduktion und O_2-Entwicklung = 17 „
„ „ CO_2-Entwicklung . . . . . = 2 „
„ „ gelöste CO_2 . . . . = 23 „
„ „ sonstigen Angriff der Kohle . = 14 „

Die Hypochloritkonzentration ist allgemein an Kohlen bei der erhöhten Temperatur nur noch

gering; einen ausnahmsweise hohen Betrag erreichte sie nur bei KK III in Versuch 21.

Ein Vergleich der Versuche mit reinem Chlorid mit denen, die mit gleicher Kohle unter Verwendung unreinen Chlorids ausgeführt wurden, zeigt, dass die Ausbeuten an wirksamem Sauerstoff durchweg noch um einige Prozente zurückgegangen sind und dass also bei Elektrolyse reiner Chloridlösungen an Kohlen die Ausbeute an wirksamem Sauerstoff im allgemeinen mit Erhöhung der Temperatur zurückgeht. Bei der offenbar sehr guten NK III allein ist sich die Ausbeute in der Kälte und in der Wärme etwa gleich geblieben. Tabelle 8 (Seite 1015) giebt einen Ueberblick über diese Verhältnisse.

Versuch 22. KK VI. Temperatur 58 bis 62 ° C.; Spannung 3,3 bis 3,5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochlorit-konzentration
1/2	79,3	1,0	19,7	1,6	—
1	74,0	—	26,0	1,7	1,24
2	71,2	—	28,8	6,3	1,15
4	74,4	—	25,6	11,7	0,77
5	75,1	—	24,9	11,8	—
6	77,8	—	22,2	11,9	—

Im Voltameter niedergeschlagen 15,2 g *Cu* = 3,83 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen *O* 1,73 g,
somit Stromausbeute = 45,1 %,
aus Gasanalyse berechnete „ = 76,5 „ } 31,4 %.

Versuch 23. KK VII. Temperatur 57 bis 63 ° C.; Spannung 2,8 bis 3,0 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochlorit-konzentration
1/2	88,2	—	11,8	2,0	—
1	83,8	—	16,2	2,6	1,54
2	76,2	—	23,8	8,5	1,35
4	79,0	—	21,0	12,9	1,06
5	76,7	0,2	23,4	13,0	—
6	76,1	0,3	23,6	12,0	—

Im Voltameter niedergeschlagen 15,1 g *Cu* = 3,81 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen *O* 2,31 g,
somit Stromausbeute = 60,7 %,
aus Gasanalyse berechnete „ = 81,0 „ } 20,3 %.

Versuch 24. Graphit von Le Carbone; Temperatur 56 bis 61 ° C.; Spannung 2,8 bis 3,0 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochlorit-konzentration
1/2	77,2	3,0	19,8	1,0	—
1	71,0	3,0	26,0	0,3	1,18
2	65,3	2,7	32,0	1,0	1,42
4	66,8	—	33,2	0,7	—
5	66,4	—	33,6	4,3	1,23
6	63,6	2,6	33,8	7,0	—

Im Voltameter niedergeschlagen 15,5 g *Cu* = 3,90 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen *O* 2,12 g,
somit Stromausbeute = 54,3 %,
aus Gasanalyse berechnete „ = 70,0 „ } 15,7 %.

Versuch 25. NK I. Temperatur 59 bis 63 ° C.; Spannung 3,2 bis 3,4 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochlorit-konzentration
1/2	79,8	4,4	15,8	—	—
1	73,4	2,8	23,8	—	1,37
2	75,0	2,5	22,5	2,5	—
3	77,7	2,4	19,5	6,0	0,94
4	78,2	2,4	19,4	6,7	—
5	77,0	2,7	20,3	8,6	—
6	77,2	2,5	20,3	9,8	0,90
7	76,5	2,5	21,0	9,8	—
22 1/2	72,4	2,8	24,5	16,3	0,72
23	72,9	3,3	23,8	17,6	—
23 1/2	72,3	3,3	24,4	16,8	—
24	72,8	2,6	24,6	15,4	0,66

Im Voltameter niedergeschlagen 61,3 g *Cu* = 15,47 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen *O* 7,99 g,
somit Stromausbeute = 51,7 %,
aus Gasanalyse berechnete „ = 75,7 „ } 24 %.

Bilanz der Stromarbeit:
Ausbeute an wirksamem *O* . . . . = 52 %,
Verlust durch Reduktion und O_2-Entwicklung = 24 „
„ „ CO_2-Entwicklung . . . . . = 11 „
„ „ gelöste CO_2 . . . . = 2 „
„ „ sonstigen Angriff der Kohle . = 11 „

Versuch 26. NK III. Temperatur 57 bis 62 ° C.; Spannung 3,3 bis 3,5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochlorit-konzentration
1/2	81,5	2,3	16,2	1,3	—
1	73,9	3,9	22,2	1,9	—
2	—	—	—	—	1,46
2 1/2	77,1	3,2	19,7	3,9	—
3	75,6	2,4	22,0	3,9	—
4	74,5	2,3	23,2	5,8	1,23
5	75,2	2,7	22,1	6,7	—
6	73,3	2,5	24,2	6,0	—
8	74,6	2,4	23,0	6,8	1,15
20	—	—	—	—	1,10
22	71,0	3,5	25,5	9,9	—
23	71,4	3,1	25,5	9,2	—
24	70,0	3,7	26,3	9,4	1,04

Im Voltameter niedergeschlagen 61 g *Cu* = 15,38 g *O*.
Die Lauge enthielt wirksamen *O* 9,32 g,
somit Stromausbeute = 60,6 %,
aus Gasanalyse berechnete „ = 73,7 „ } 13,1 %.

Bilanz der Stromarbeit:
Ausbeute an wirksamem *O* . . . . = 61 %,
Verlust durch Reduktion und O_2-Entwicklung = 26 „
„ „ CO_2-Entwicklung. . . . . . = 7 „
„ „ gelöste CO_2 . . . . = 2 „
„ „ sonstigen Angriff der Kohle . . = 4 „

Die Gegenüberstellung von Versuch 20 und 26 zeigt den gleichmässigen Verlauf einer sechsstündigen, sowie einer 24 stündigen Elektrolyse an NK III. Wir sehen daraus, was wir auch in der Kälte beobachtet haben, dass an Kohlen Versuche von verschiedener Dauer sich fast ohne weiteres miteinander vergleichen lassen, während dies beim Platin nicht der Fall ist, da wir hier

Versuch 27. KK III. Temperatur 55 bis 65° C.; Spannung 3,1 bis 3,5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1/2	92,4	2,4	5,2	0,3	—
1	88,6	2,1	9,3	1,0	1,56
4	85,4	2,3	12,3	17,2	1,51
4 1/2	85,1	2,9	12,0	18,8	—
5	85,7	2,6	12,7	19,8	—
6	85,7	2,5	11,8	21,0	—
8	82,9	3,5	13,6	29,5	1,30
9	84,6	2,5	12,9	28,2	—
22	—	—	—	—	1,43
23	83,5	3,5	13,0	26,3	—
23 1/2	84,5	2,4	13,1	26,0	—
24	84,1	2,7	13,2	26,4	—

Im Voltameter niedergeschlagen 59,7 g Cu = 15,05 g O.
Die Lauge enthielt wirksamen O 6,55 g,

somit Stromausbeute = 43,6 %
aus Gasanalyse berechnete „ = 84,7 „ } 41,1 %.

Bilanz der Stromarbeit:

Ausbeute an wirksamem O . . . . = 44 %,
Verlust durch Reduktion und O_2-Entwicklung = 15 „
„ „ CO_2-Entwicklung . . . . . = 23 „
„ „ gelöste CO_2 . . . . = 4 „
„ „ sonstigen Angriff der Kohle . = 14 „

Versuch 28. KK IV. Temperatur 52 bis 60° C.; Spannung 3,2 bis 3,5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1/2	84,8	2,6	12,6	1,6	—
1	77,7	2,2	20,1	1,9	—
2	77,2	2,9	19,9	13,1	0,85
3	82,7	3,1	17,4	18,4	—
4	81,7	2,5	15,8	20,5	0,81
5	82,1	2,6	15,3	21,1	—
21	84,0	1,9	14,1	21,7	0,82
23	82,4	2,5	15,1	21,5	—
24	82,8	2,1	15,1	22,0	0,84

Im Voltameter niedergeschlagen 60,9 g Cu = 15,37 g O.
Die Lauge enthielt wirksamen O 6,99 g,

somit Stromausbeute = 45,5 %
aus Gasanalyse berechnete „ = 82,6 „ } 37,1 %.

Bilanz der Stromarbeit:

Ausbeute an wirksamem O . . . . = 46 %,
Verlust durch Reduktion und O_2-Entwicklung = 17 „
„ „ CO_2-Entwicklung . . . . . = 19 „
„ „ gelöste CO_2 . . . . = 3 „
„ „ sonstigen Angriff der Kohle . = 15 „

Versuch 29. KK V. Temperatur 54 bis 62° C.; Spannung 3,2 bis 3,5 Volt.

Versuchsdauer Stunden	Stromausbeute %	Reduktion %	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Hypochloritkonzentration
1/4	92,2	3,9	3,9	0,6	—
1/2	88,7	2,8	8,5	0,3	—
1	80,2	3,2	16,6	0,6	1,52
2	82,2	2,4	15,4	7,1	1,24
3	82,8	4,1	13,1	12,4	—
4	84,4	2,7	12,9	14,0	1,01
5	84,0	2,9	13,1	15,4	—
6	83,8	3,4	12,8	16,5	1,02
8	83,7	2,6	13,7	15,4	1,06
10	84,4	2,7	12,9	15,2	1,08
22 1/2	—	—	—	—	1,06
23	81,7	4,0	14,3	20,1	—
23 1/2	81,9	3,1	15,0	20,2	—
24	80,3	5,3	14,4	20,0	—

Im Voltameter niedergeschlagen 60,1 g Cu = 15,16 g O.
Die Lauge enthielt wirksamen O 8,46 g,

somit Stromausbeute = 55,8 %
aus Gasanalyse berechnete „ = 82,3 „ } 26,5 %.

Bilanz der Stromarbeit:

Ausbeute an wirksamem O . . . . = 56 %,
Verlust durch Reduktion und O_2-Entwicklung = 18 „
„ „ CO_2-Entwicklung . . . . . = 17 „
„ „ gelöste CO_2 . . . . = 2 „
„ „ sonstigen Angriff der Kohle . = 7 „

bei kürzerer Versuchsdauer infolge des eigentümlichen Verlaufs der Elektrolyse in den ersten Stunden andere Resultate bekommen als bei langer Fortsetzung des Versuchs.

Trotzdem bei reinem Chlornatrium ein geringerer Teil der anodischen Stromarbeit zur Erzeugung aktiven Sauerstoffs dient als bei Benutzung unreinen Salzes, so ist darum doch der Angriff der Kohle dort nicht grösser als hier, sondern dort dient nur ein grösserer Teil der Stromarbeit zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs (vergl. Tabelle 9). Bei unreinem Salz wird ja infolge Abscheidung von Basen der Elektrolyt sauer, mithin die Sauerstoffentwicklung an der Anode zwar erschwert, aber dem Sauerstoff ein höheres Oxydationspotential erteilt.

Die Menge des in den Gasen entweichenden Chlors entsprach bei reinem Chlorid im Maximum 12 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Das Verhältnis des Angriffs der Kohlen in der Wärme entspricht etwa dem in der Kälte, nur sind die Unterschiede dort wesentlich grösser und treten deshalb deutlicher hervor (siehe Tabelle 9, Seite 1015).

Der stärkere Angriff der Kohlen in der Hitze zeigt sich auch daran, dass in der Hitze mehr

Tabelle 8.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	NK III	KK I	KK II	KK III	KK IV	KK V	KK VI	KK VII	Graphit Le Carbone
Prozent Stromausbeute bei Zimmertemperatur Elektrolyt: 20 % KCl	63	58	61	57	59						
Prozent Stromausbeute bei 60° C. Elektrolyt: 20 % $NaCl$ mit $CaCl_2$ und $MgCl_2$ verunreinigt	62	61	70	53	51		55	59			
Prozent Stromausbeute bei 60° C. Elektrolyt: 20 % reines $NaCl$	52		63 (Vers. 20)			44	46	56	45	61	54

Tabelle 9.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	NK III	KK I	KK II	KK III	KK IV	KK V	KK VI	KK VII	Graphit Le Carbone
Prozent Angriff bei Zimmertemperatur, 20 % reines KCl	8	11	9	14	19						
Prozent Angriff bei 60° C., 20 % unreines $NaCl$	24	25	14	31	40		34	27			
Prozent Angriff bei 60° C., 20 % reines $NaCl$	24		12 (Vers. 20)			41	37	27	31	20	16

Kohle abfällt als in der Kälte, so dass die Lauge meist schon nach kurzer Zeit undurchsichtig schwarz erscheint. Nach Absitzen der Kohlenpartikel erschien allerdings die Lauge wieder völlig klar und nur durch das Chromat gefärbt. Brachte man aber die Kohlen nach den Versuchen in reines Wasser, so färbte sich dieses dunkelbraun, indem aus den Kohlen organische Verbindungen in Lösung gingen.

Ein sehr wichtiges Ergebnis hat uns die Untersuchung der in der Lösung zurückbleibenden Kohlensäure geliefert. Mit Ausnahme von Versuch 21 (KK III) ist die im Elektrolyten gelöste Kohlensäure nur gering. Der in ihr liegende Stromverlust ist ausser in Versuch 21 nur 2 bis 4 %. Dass aber bei diesem Versuch eine 23 % Stromverlust entsprechende Kohlensäuremenge im Elektrolyten zurückblieb, ist wohl kaum anders zu erklären, als dass wir annehmen, es sei durch eine Chlorierung der Elektrolyt alkalisch und somit für Kohlensäure aufnahmefähiger geworden. Auf besondere Eigentümlichkeiten bei diesem Versuch weist auch seine abnorme Hypochloritkonzentration hin. Als aber diese Kohle in Versuch 27 zum zweiten Male verwendet wurde, hatte die Chlorierung stark nachgelassen, weshalb jetzt die Kohlensäure reichlich entwich und auch die Hypochloritkonzentration in normalen Grenzen sich hielt. Der Gesamtverlust durch Kohlensäurebildung ist bei Versuch 21 (25 %) und bei Versuch 27 (27 %) fast gleich.

Selbst wenn wir nun annehmen, dass der bei Versuch 21 14 % betragende sonstige Angriff der Kohle ausschliesslich in einer Chlorierung bestanden hätte (was aber gewiss nicht der Fall gewesen ist), so folgt aus diesem Versuche, dass 1 % Stromverlust durch Chlorierung etwa 2 % Stromverlust durch gelöste Kohlensäure entsprechen würden. Sehen wir aber, dass der Stromverlust durch gelöste Kohlensäure sonst nur 2 bis 4 % beträgt, und berücksichtigen wir, dass doch der Elektrolyt an sich schon eine gewisse Menge Kohlensäure löst, so dürfen wir sagen, dass bei den übrigen Versuchen dieser Art der sonstige Angriff der Kohlen nicht in einer Chlorierung, sondern ausschliesslich in einer Oxydation bestanden hat.

Den hier gemachten Beobachtungen kommt offenbar eine allgemeine Bedeutung zu. Es stellte sich somit der Angriff der Kohlen bei der Elektrolyse von Alkalichlorid als ein Oxydationsvorgang dar, wobei das hauptsächlichste Oxydationsprodukt die Kohlensäure ist. Daneben findet aber auch noch Oxydation der Kohle zu anderen Körpern in erheblichem Maasse statt. Manche Kohlen aber enthalten allerdings noch geringe Mengen von chlorierbaren Kohlenwasserstoffen. Da nun, wie die Versuche 21 und 27 in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen auf S. 989 deutlich zeigen, die Chlorierung leichter zu erfolgen scheint als die Oxydation der Kohle und der Elektrolyt infolge der Porosität der Kohle diese durchtränkt, so dass wenigstens zu Beginn auf einer sehr grossen Oberfläche der Kohle Chlor entladen werden kann, so findet selbst bei geringem Gehalt an

solchen Kohlenwasserstoffen besonders zu Anfang eine unverhältnismässig starke Chlorierung statt. Untersucht man nun solche Kohlen gerade in den Anfangsstadien, so kann dadurch leicht der Eindruck erweckt werden, als käme der Chlorierung grössere Bedeutung zu.

Die Ansicht Wintelers, dass die Kunstkohlen im allgemeinen chlorierbar seien und daher für die Alkalichlorid-Elektrolyse die Retortenkohlen den Vorzug verdienten, besteht also nicht zu Recht.

Mit der KK II habe ich auch versucht, ob es vielleicht gelänge, in der Kohle Chlorierungsprodukte nachzuweisen. Die Kohle war zu diesem Zweck mit einem Gemisch von Aether und Benzol ausgekocht worden. Die Lösung nahm dabei eine gelbe Farbe an, und bei vorsichtigem Eindampfen blieb ein gelbes Harz zurück, das nach wiederholtem Waschen mit Wasser mit Kupferoxyd in der Flamme die Chlorreaktion zeigte. Doch möchte ich nicht bestimmt annehmen, dass hier Chlorierungsprodukte vorgelegen haben, denn es ist denkbar, dass das Harz noch geringe Mengen Chlorid eingeschlossen enthält, das auch die Chlorreaktion zeigen konnte. Der erhaltene Harzrückstand war übrigens in der Wärme flüchtig. Beim Eindampfen zeigte er einen intensiven Geruch und verflüchtigte sich zum Teil bei stärkerem Eindampfen.

2. Dauerversuch.

Bei den bisherigen Versuchen war auf eine Bestimmung des Gewichtsverlustes der Kohlen stets verzichtet worden, da er bei kürzerer Versuchsdauer klein und daher auch seine Bestimmung nur ungenau ist. In einem länger durchgeführten Vergleichsversuch sollte deshalb an einigen Kohlen der Gesamtverlust derselben, sowie auch das ungefähre Verhältnis der verbrannten Substanz zum unveränderten Abfall festgestellt werden. Auch sollte der Versuch weiter noch zeigen, ob die Kohlen auf die Dauer sich so verhielten, wie sie sich anfangs dargestellt hatten.

Mit den früher benutzten Stücken von NK I, NK III, KK III, KK IV und KK V wurde der Versuch ausgeführt. Zur Aufnahme des 20 % *NaCl* enthaltenden Elektrolyten, von dem jedesmal 1 Liter zur Verwendung kam, dienten Batteriegläser von passender Grösse; diese wurden mit Holzdeckeln abgeschlossen, durch welche die Elektroden hindurchgeführt waren. Die fünf Zellen wurden in ein grosses, als Wasserbad dienendes eisernes Gefäss gesetzt, dessen auf konstantem Niveau gehaltenes Wasser auf 60° erwärmt wurde. Die Zellen wurden alle hintereinander geschaltet und zunächst vier Tage und Nächte lang mit der auch früher verwendeten Stromstärke von 2,1 Amp. elektrolysiert. Das in den Zellen während der Elektrolyse verdampfende Wasser wurde von Zeit zu Zeit nachgefüllt und auch gleichzeitig die Lauge umgerührt.

Nach vier Tagen wurde der Strom unterbrochen, die Laugen untersucht und analysiert.

Die Bestimmung des Hypochlorits erfolgte sofort nach Beendigung der Elektrolyse, dann blieben die Zellen noch über Nacht stehen. Am andern Morgen hatte sich die abgefallene Kohle vollständig abgesetzt. Die Lauge von NK I war schwach braun, von NK III völlig klar. Die Laugen der Kunstkohlen waren stärker braun gefärbt.

Die Niederschläge bestanden aus feinem Kohlenschlamm, bei NK III aber waren es leicht absitzende, blättrige Kohlenteilchen.

Die Kathoden, die den Retortenkohlen gegenüberstanden, waren blank geblieben, gegenüber den Kunstkohlen hatten sie sich mit einem schwarzbraunen, sammetartigen Anflug von kohliger Substanz überzogen.

Zur Fortsetzung der Elektrolyse wurden die Zellen wieder frisch gefüllt und dann mit einer Stromstärke von 4 Amp. weiter elektrolysiert. Eine Untersuchung der Lauge wurde jetzt aber unterlassen und deshalb blieb auch das Kupfervoltameter weg. Nach nunmehr 104 Amp.-Stunden musste KK III entfernt werden, da sie soweit zerstört war, dass sie über die Hälfte von ihrer Oberfläche eingebüsst hatte. Der Rest der Kohle war noch fest. Nach weiteren 73 Amp.-Stunden wurde der Versuch überhaupt unterbrochen. Die übrigen Kohlen hatten an Oberfläche nicht viel verloren, sondern waren nur dünner geworden. Bei KK IV aber waren die kleinen Risse, die sie von Anfang an gehabt hatte, bei der Elektrolyse weiter ausgefressen worden; an einzelnen Stellen war die Kohle sogar durchlöchert.



Die Kohlen wurden vor dem Wägen längere Zeit mit öfters gewechseltem Wasser ausgelaugt, das sich dabei intensiv braun färbte. Dann erst wurden sie getrocknet und gewogen.

Die vom ganzen Versuche vereinigten Niederschläge wurden abfiltriert, gewaschen und nach dem Trocknen ebenfalls gewogen. Sie bestanden fast nur aus unveränderter Kohle ohne organische Verbindungen. Wurden Proben der Niederschläge mit Alkali gekocht, so färbte sich die Lösung nur ganz schwach braun.

Die bei dem Dauerversuch 30 gewonnenen Erfahrungen stimmen mit den aus den vorhergehenden Versuchen erzielten überein. Zwar ist die Ausbeute an wirksamem Sauerstoff allgemein etwas zurückgegangen, was vielleicht daher rührt, dass die Gasentwicklung an den Elektroden nicht genügte, die grössere Menge des Elektrolyten durchzumischen, wodurch an der Anode eine stärkere Verarmung an Chlorid eintreten musste, aber das allgemeine Bild ist dadurch nicht verändert.

Die Ergebnisse des Versuchs sind folgende (siehe nebenstehende Tabelle, Versuch 30).

Versuch 30.
Während des ersten Teils des Versuchs im Voltameter niedergeschlagen 236,4 g *Cu* = 59,62 g *O*.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK III	KK III	KK IV	KK V
Prozent Ausbeute an wirksamem Sauerstoff	48,4	56,3	39,5	44,2	47,6
Hypochlorit-konzentration	0,68	0,79	0,83	0,56	0,71
Amp.-Stunden im Gebrauch	376	376	303	376	376
Gewicht der Kohle vor dem Versuch in g	57,8	54,4	60,3	65,0	37,4
Gewicht der Kohle nach dem Versuch in g	44,0	43,4	11,7	43,8	13,8
Verlust der Kohle in g	13,8	11,0	48,6	21,2	23,6
davon Abfall g	3,4	3,7	32,5	5,0	10,6
somit gelöst und vergast g	10,4	7,3	16,1	16,2	13,0
es verhält sich gelöste zu abgefallener Kohle wie 1 :	0,33	0,51	2,02	0,31	0,82

Als beste Kohlen hinsichtlich ihrer Ausbeute an wirksamem Sauerstoff, ihrem Verlust an verbrannter und unverbrannter Kohle haben sich die Retortenkohlen erwiesen, und zwar ist NK III etwas günstiger als NK I. In der Ausbeute an wirksamem Sauerstoff steht KK V der NK I nahe. In der Versuchsreihe, in der die Kohlen in reinem Chlorid während 24 Stunden untersucht worden waren, hatte sie sogar etwas mehr Ausbeute geliefert als NK I (vergl. Tabelle 8). In ihrem chemischen Angriff aber steht KK V entsprechend den früheren Beobachtungen (vergl. Tabelle 9) hinter den Retortenkohlen zurück. Weit hinter den eben erwähnten Kohlen kommen KK III und KK IV. Ihr jetziges Verhalten entspricht genau den früher gezeigten. KK IV ist sowohl in Ausbeute, wie in chemischer Widerstandsfähigkeit besser (vergl. Tabelle 8 und 9).

Einen neuen Gesichtspunkt zur Beurteilung einer Kohle bietet die Betrachtung des unveränderten Kohlenabfalls. Er schwankt zwischen 3,4 g bei NK I und 32,5 g bei KK III (die nicht einmal so lang verwendet worden war wie NK I) In der Grösse dieses Verlustes steht KK V den beiden Retortenkohlen weit voraus. Sehr klein aber ist der Verlust von KK IV.

Vergleichen wir noch das Verhältnis des Verlustes durch verbrannte und nur abgefallene Kohle, so finden wir, dass hier KK IV an der Spitze steht.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

PROJEKTIERTE STROMVERTEILUNGS-ANLAGE DES KAISERLICH TECHNOLOGISCHEN INSTITUTS ZU TOMSK IN SIBIRIEN.

Von *W. Schuen*, Aachen.

Eine aus 36 Elementen bestehende Akkumulatorenbatterie hat 18 Arbeitsplätze mit Strom zu versorgen, und zwar soll gleichzeitig an allen Plätzen mit verschiedenen Spannungen gearbeitet werden können. Fig. 364 zeigt die ganze Anlage in schematischer Darstellung. Die Pole der Elemente sind mit korrespondierenden Kontaktstücken durch Leitungen verbunden, und es können die einzelnen Kontaktstücke, welche so die Pole aller Elemente bilden, sowohl hinter- oder nebeneinander, als auch in Gruppen geschaltet werden. Das Schalten



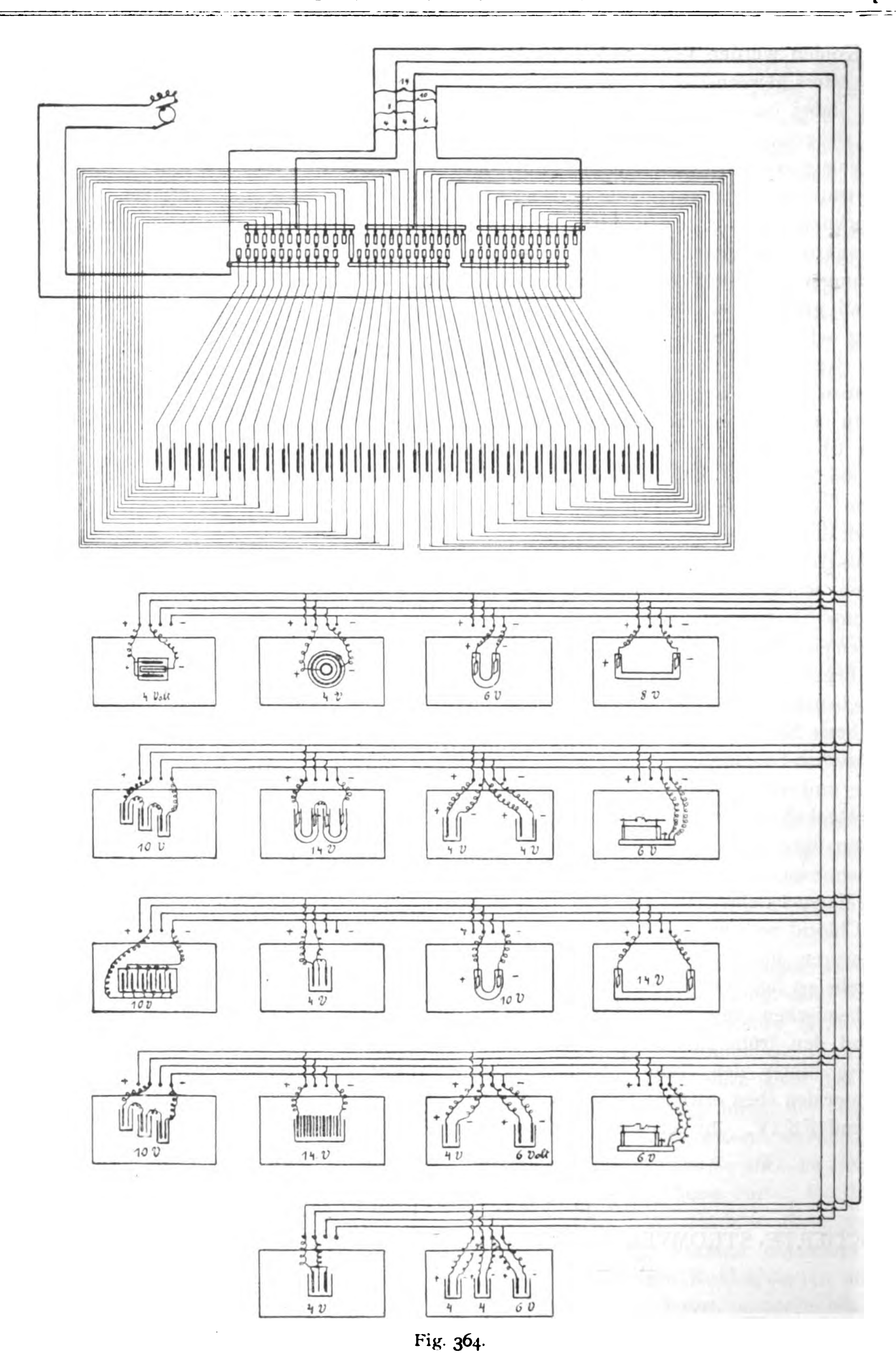


Fig. 364.

geschieht durch Stöpseln. Damit an allen Arbeitsstellen zu gleicher Zeit mit mehreren Spannungen gearbeitet werden kann, sind in vorliegendem Falle vier Leitungen angeordnet, und gestattet die gezeichnete Schaltungsweise, aus den an Sammelschienen angeschlossenen Leitungen

gleichzeitig Strom von fünf verschiedenen Spannungen zu entnehmen. Die Sammelschienen können ebenfalls durch Stöpsel mit den Kontaktstücken verbunden werden. Von den durch den ganzen Arbeitsraum führenden Hauptleitungen wird die Stromzuführung nach jedem Arbeitsplatze abgezweigt. In Fig. 364 sind die beiden ersten Gruppen zu je 4 Volt und die dritte Gruppe zu 6 Volt geschaltet. Die Spannung in den beiden ersten Gruppen beträgt demnach je 4 Volt und in der dritten Gruppe 6 Volt, 8 Volt in den beiden ersten Gruppen zusammen, 10 Volt in der zweiten und dritten und 14 Volt in allen drei Gruppen zusammen.

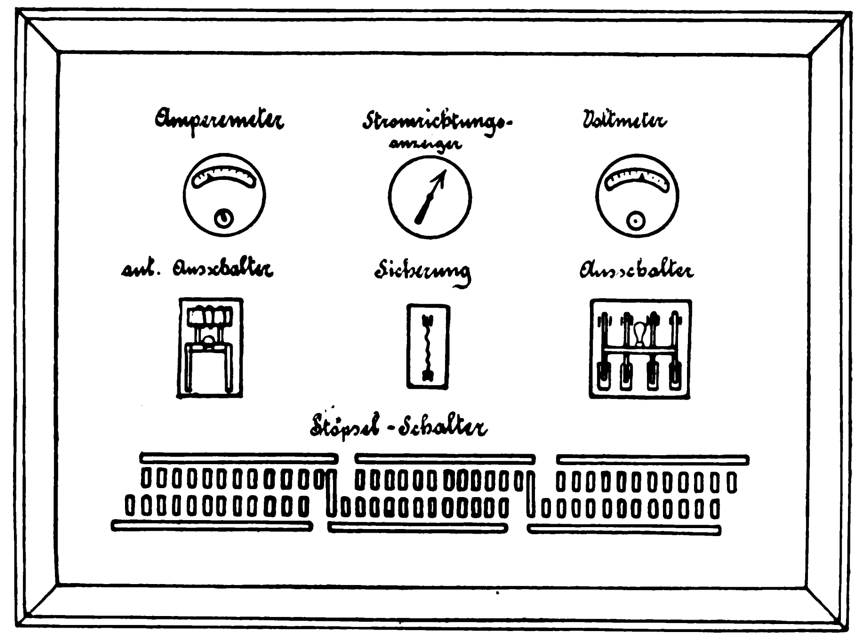


Fig. 365.

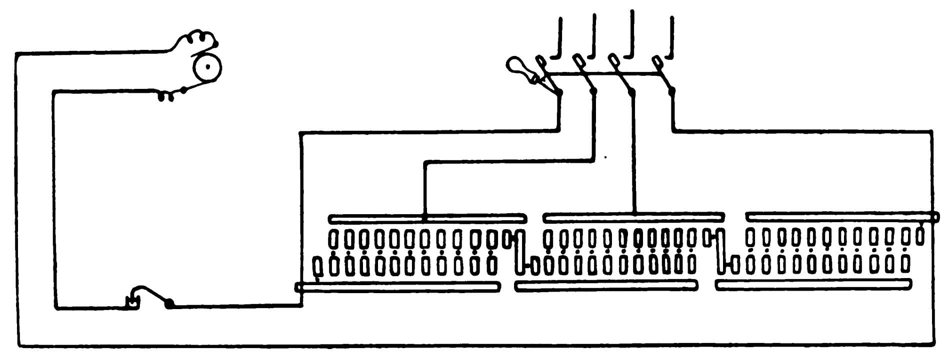


Fig. 366.

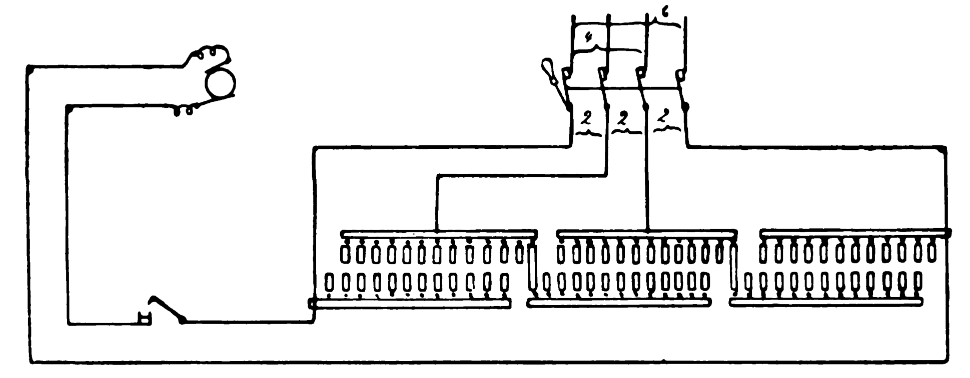


Fig. 367.

Fig. 367 zeigt alle Gruppen zu je zwei Volt geschaltet, und man kann in diesem Falle 2, 4 und 6 Volt dem Leitungsnetz entnehmen. Fig. 368

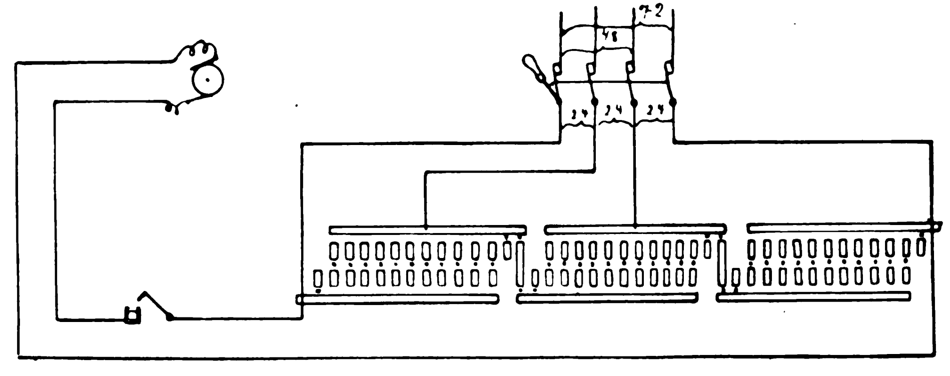


Fig. 368.

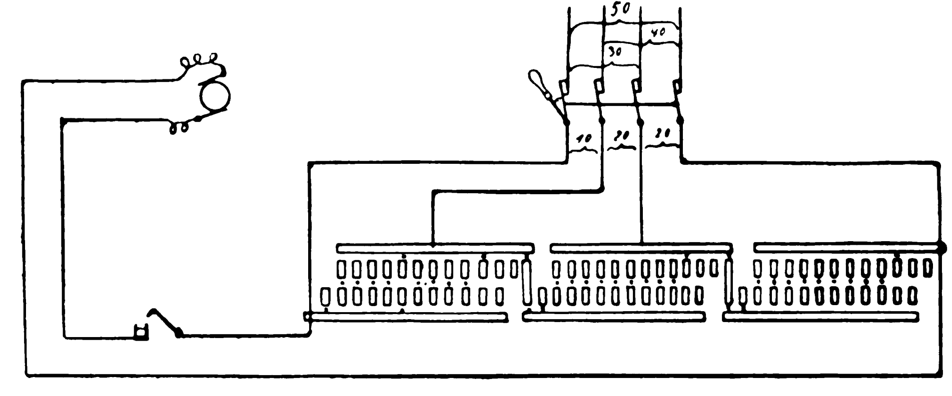


Fig. 369.

zeigt jede Gruppe mit hintereinander geschalteten Elementen. Die verfügbaren Spannungen

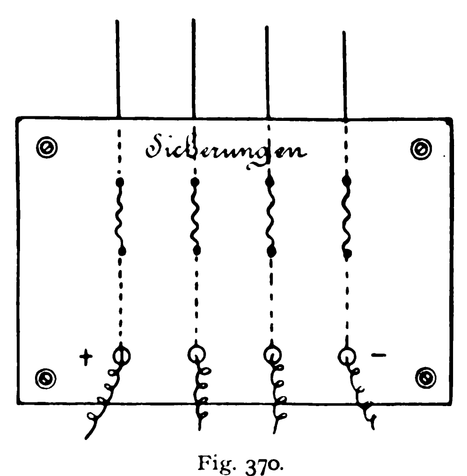


Fig. 370.

betragen an jedem Platze 24, 48, 72 Volt. Bei der in Fig. 369 dargestellten Schaltungsweise ist man im stande, an jedem Platze 10, 20, 30, 40 und 50 Volt zu entnehmen. Man kann sonach die verschiedensten Spannungen von 2 bis 72 Volt durch einfaches Umstöpseln auf jedem Arbeitsplatze verwenden. In Fig. 366 ist die Schaltungsweise bei der Ladung veranschaulicht. Alle Elemente sind hintereinander geschaltet und alle Leitungen zur Stromentnahme durch einen Hauptausschalter ausgeschaltet. Das zu der Anlage gehörende Schaltbrett ist in Fig. 365 gezeichnet. Ampère- und Voltmeter sowie Sicherungen mit automatischem Ausschalter sind in die Ladeleitung eingeschaltet. Um die Batterie vor Kurzschlüssen zu sichern, muss man entweder in den Hauptleitungen Sicherungen anbringen oder, wie in Fig. 370 gezeichnet, auf dem an jedem Platze vorgesehenen Schaltbrettchen. Das letztere ist vorzuziehen, da alsdann beim Durchbrennen einer Sicherung keine anderen Versuche ausgeschaltet werden. Bei den meisten der gezeichneten Schaltungsarten ist eine etwa gleichmässige Entladung aller Elemente der Batterie ziemlich leicht durchzuführen. Trotz der Vielseitigkeit der Schaltung bleibt die denkbar einfachste Uebersicht erhalten, welche für die Betriebssicherheit und die Bedienung von gösster Wichtigkeit ist.

(Eingegangen: 29. Oktober.)

ELEKTROCHEMISCHES AUS ITALIEN.

Ein Land, das wie Italien keine Kohlen, wohl aber Wasserkräfte besitzt, ist in seiner chemischen Industrie mehr als andere auf elektrochemische Prozesse angewiesen. Der ehrwürdige Meister Cannizzaro veröffentlicht soeben (Accad. dei Linc. [V] **10**, 2. sem., p. 163—168) zwei Aufsätze über den Unterricht in der Elektrochemie, die in zweierlei Hinsicht bemerkenswert sind. Einerseits zeigt sich nämlich die erfreuliche Thatsache, dass für unsere Wissenschaft auch in Italien Lehrstühle errichtet werden sollen, anderseits herrscht offenbar Zwiespalt darüber, auf dem Boden welcher Wissenschaft die geeignetsten Vertreter des Faches zu finden seien, ob Chemiker oder Physiker, resp. Elektrotechniker dazu berufen sind. Wenn der berühmte Verfasser sich mit guten Gründen, die im wesentlichen den unsern Lesern bekannten Ausführungen von Foerster und von Lorenz sich anschliessen, für die Wahl des Chemikers entscheidet, so könnten doch skeptische Betrachter argwöhnen, dass diese Entscheidung nicht ganz unparteiisch sei, und dass die Gegenpartei auch ihrerseits gute Gründe besitzen werde. Die von Lorenz, Zürich, Lunge, Zürich, und H. F. Weber, Zürich, dem Verfasser zugegangenen Schreiben, die im zweiten Aufsatz mitgeteilt werden, stehen ebenfalls ganz auf dem Boden der Chemikerpartei, und man kann zum mindesten dem letzten Gewährsmann des Autors nicht ein Interesse pro domo zuschreiben. Noch beredter als jedes persönliche Urteil spricht aber wohl für den Standpunkt des Verfassers die Entwicklung der Elektrochemie in Deutschland, welches — wenigstens im Vergleich mit anderen Ländern — am meisten für die Pflege der Elektrochemie gethan hat, und dem man nicht absprechen wird, dass es unter Führung seiner, von einer glänzenden Ausnahme abgesehen, durchweg chemisch vorgebildeten Vertreter unserer Wissenschaft die erfreulichsten Erfolge erreicht hat, Erfolge, die wohl den wesentlichsten Anteil daran haben, dass die anderen Länder dieselben Wege einschlagen wollen. Wenn man vermuten wollte, dass ein Physiker ebensowohl Chemie, wie ein Chemiker Physik nachträglich lernen könnte, um Elektrochemiker zu werden, so antwortet demgegenüber die Erfahrung, dass eine nachträgliche Aneignung physikalischer Kenntnisse doch erheblich leichter sein muss, als chemischer; und das erklärt sich daraus, dass die Physik bereits jetzt mittels einer relativ kleinen Zahl empirischer Gesetze ihr Thatsachenmaterial beherrschen kann, während die Chemie — wenn auch mit Hilfe der physikalischen Chemie diesem Stadium sich nähernd — ein so viel umfangreicheres Einzelwissen darstellt, dass ohne ein Einleben in dasselbe seine erfolgreiche Beherrschung nahezu ausgeschlossen erscheint.

Wenn im Anschluss an diese Veröffentlichungen Cannizzaros noch zwei Arbeiten elektrochemischen Inhalts besprochen werden sollen, so geschieht dies nur, um darzuthun, dass hier in der That eine gediegene Schulung in den modernen elektrochemischen Anschauungen am Platze wäre.

In einer Abhandlung **über die elektrolytische Darstellung des Oxyds und der Salze des Chroms** untersucht P. Straneo (L'Elettricità **20**, 40, S. 627, 1901) die Reduktion von Chromat an Platin- und Quecksilberkathoden aus Anlass eines Patents von Street, und findet dessen Angaben bestätigt, dass am Platin eine viel geringere Chromatreduktion als am Quecksilber erfolgt. Es mutet aber sonderbar an, wenn man als „Erklärung" annehmen soll, dass neben dem Hauptvorgang der Elektrolyse $Na_2\,Cr\,O_4 = 2\,Na + Cr\,O_4$ am Platin der sekundäre Vorgang: $2\,Na + H_2\,O = 2\,Na\,OH + 2\,H$, am Quecksilber aber: $2\,Na + 2\,Na_2\,Cr\,O_4 + 6\,H_2\,O = 6\,Na\,OH + Cr_2\,(OH)_6 + 2\,O$ (!), wohlgemerkt an der Kathode, erfolge. Die naheliegende Diskussion der Resultate auf Grund des neuerdings so häufig konstatierten (Caspari, Tafel u. a.) stärkeren Reduktionspotentials der *Hg*- als der *Pt*-Kathoden scheint dem Verfasser nicht geläufig zu sein.

Aehnlichen Einwänden unterliegen die in einer anderen Arbeit (L'Elettricità **10**, S. 228, 1901) geäusserten elektrochemischen Anschauungen desselben Autors über die **Wirkungsweise der Voltameter mit Aluminiumelektroden.** Er nimmt nämlich an, dass bei der Elektrolyse von Seignettesalzlösung die Ionen $Na^{\cdot}$ und

$$C_2\,H_4\,O_2 \left\langle \begin{matrix} COO' \\ COOK \end{matrix} \right. \quad \text{(also ein } K\text{-haltiges Anion!)}$$

wirksam seien, und stellt wiederum als sekundäre Reaktionen dar, was bei konsequenter Anwendung der modernen elektrochemischen Anschauungen als primär zu bezeichnen ist. Gegen den physikalischen Teil der Untersuchung scheint dagegen nichts einzuwenden: es wird die Wirkungsweise der bezeichneten Voltameter im Anschluss an Untersuchungen von K. Norden[1]) so aufgefasst, als bestehen sie aus zwei mittels eines elektrolytischen Widerstandes hintereinander geschalteten Polarisationskapazitäten, bei denen die an den Elektroden sich ausbildenden Polarisationskräfte nicht momentan die Höhe der polarisierenden Wechselstromspannungen erreichen, sondern eine durch die begrenzte Reaktionsgeschwindigkeit der Ionen bedingte Phasenverzögerung erleiden. Durch kalorimetrische Messung wird konstatiert, dass in der Nähe der Elektroden ein bei weitem

1) Diese Zeitschrift **6**, 159, 188 (1900.)

grösserer Energieverbrauch stattfindet, als im Inneren des Elektrolyten als Joule-Wärme auftritt. Mittels elektrodynamometrischer Messungen gelingt es, die angenommene Phasenverzögerung auch experimentell plausibel zu machen.

Wir wollen hoffen, dass die angebahnte Entwicklung der italienischen Elektrochemie in Zukunft nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch gesunde Früchte zeitigen möge.

R. A.

METALLE.

Der elektrolytische Prozess zur Nickelgewinnung von Frasch. Engineering and Mining Journal **71**, 428—429 (1901). Wie diese Zeitschrift **7**, 406 berichtet ist, hat die Nickel-Copper Co. in Ontario ein von Frasch angegebenes Verfahren der Nickelgewinnung eingeführt, doch sind die Angaben des Berichterstatters Struthers wenig vollständig gewesen. Frasch hat nunmehr eine Reihe amerikanischer Patente erhalten, die sich alle mit der Nickelgewinnung aus Erzen befassen, nämlich Nr. 669439, 669440, 669441, 669442 vom 5. März, und Nr. 669899 vom 12. März 1901. Patent Nr. 669439, resp. 669440 schützen den Apparat, resp. die Methode, Metalle, wie Kupfer, Nickel, Kobalt und andere, entweder durch chemische oder durch elektrolytische Einwirkungen von Mineralsäuren aus den Erzen direkt zu gewinnen. Und zwar giebt Frasch eine Methode an, aus den Erzen die unreinen Metall-Lösungen zu gewinnen, und eine zweite für die Gewinnung reiner Lösungen aus den Legierungen, resp. gemischten Erzen der Metalle. Letztere Methode besteht in der Elektrolyse eines Ammoniumsalzes mit Anoden, welche die Metalle enthalten. Hat man z. B. Eisen, Nickel und Kupfer, eine Mischung, die der Erfinder wohl hauptsächlich im Auge gehabt hat, so wird durch das Anion Metall aufgelöst, das Kation bildet Wasserstoff und Ammoniak, und die ammoniakalische Lösung nimmt Kupfer und Nickel zu einem Ammoniumdoppelsalz auf, während das Eisen als Hydroxyd gefällt wird. Die ammoniakalische Kupfer-Nickellösung kann nun direkt der Elektrolyse unterworfen werden. Statt des Ammoniumsalzes (Chlorid oder Sulfat) kann man natürlich auch andere Salze der mit den Metallen *Cu* und *Ni* Doppelsalz bildenden Alkalimetalle wählen.

Die Erfindung umfasst ferner eine Methode, die in Ammoniak als Doppelsalz löslichen Metalle aus den Erzen herauszuziehen, indem man ein Ammoniumsalz durch eine über der Anode liegende Schicht der verwitterten Erze hindurchsickern lässt. Das Verfahren lässt sich am besten an der Hand der Fig. 371 darstellen. Aus dem Reservoir *f* läuft die Lauge durch die Röhre *e* in die Zelle *a*, und zwar tritt sie von unten zwischen den Kohlenanoden *b'* in die Matte oder die verwitterten Erze *b*, nimmt dort durch Entladung ihres Anions Metall auf, fliesst durch ein Lager von indifferentem Material (Sand oder dergl.) *c* zu den Kathoden *d*, wo sie ihr an der Anode aufgenommenes Kupfer abgiebt. Die Kathoden sind am besten ebenfalls aus Kupfer hergestellt. Zwischen die Kathoden, die leicht auszuwechseln sind, mündet ein Ueberflussrohr *g*, die entkupferte Lauge geht von *g* durch das Reservoir *h*, die Pumpe *J* durch *i* zu *f* zurück, oder fliesst aus *i* direkt durch *e* wieder zwischen den Anoden ein.

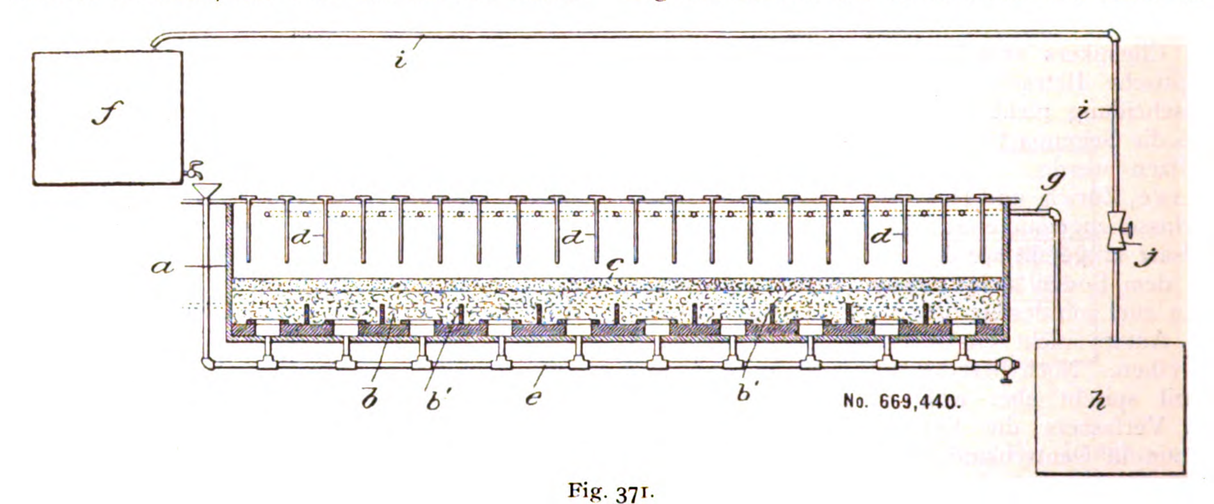


Fig. 371.

Das dritte Patent, Nr. 669441, betrifft die gleichzeitige Gewinnung von Alkalihydrat an der Kathode, und Lösungen der Metalle an der Anode, durch Elektrolyse eines Alkalichlorides mit Kohle- oder Eisenkathoden und Anoden, auf welchen die Matte oder das Erz liegt.

Genaueres darüber ist nicht angegeben. Ist die Anodenlauge neutral, so ist zu befürchten, dass die Metalle durch den Strom mit durch das Diaphragma geführt werden, ist sie aber ammoniakalisch, so ist dies nicht zu befürchten, da die Schwermetalle dann im komplexen Anion sich befinden und nicht kathodenwärts wandern. Ob aber die anodische Auflösung in stark alkalischer Lösung glatt von statten geht, ist eine andere Frage.

Das vierte Patent, Nr. 669899, betrifft die elektrolytische Verarbeitung der metallhaltigen Anodenlauge des vorigen Patentes, und zwar hat der Erfinder es in diesem Falle hauptsächlich auf Nickel-Kupfererze abgesehen. Das Verfahren von Nr. 669899 ist natürlich auch auf anderweitig gewonnene Laugen anwendbar. Der Erfinder macht darauf aufmerksam, dass bei allen diesen Verfahren der Schwefel des Erzes im Rückstande zurückbleibt. Aus der Fig. 372 und den etwas spärlichen Angaben des Referates im Engineering and Mining Journal ist folgendes zu entnehmen:

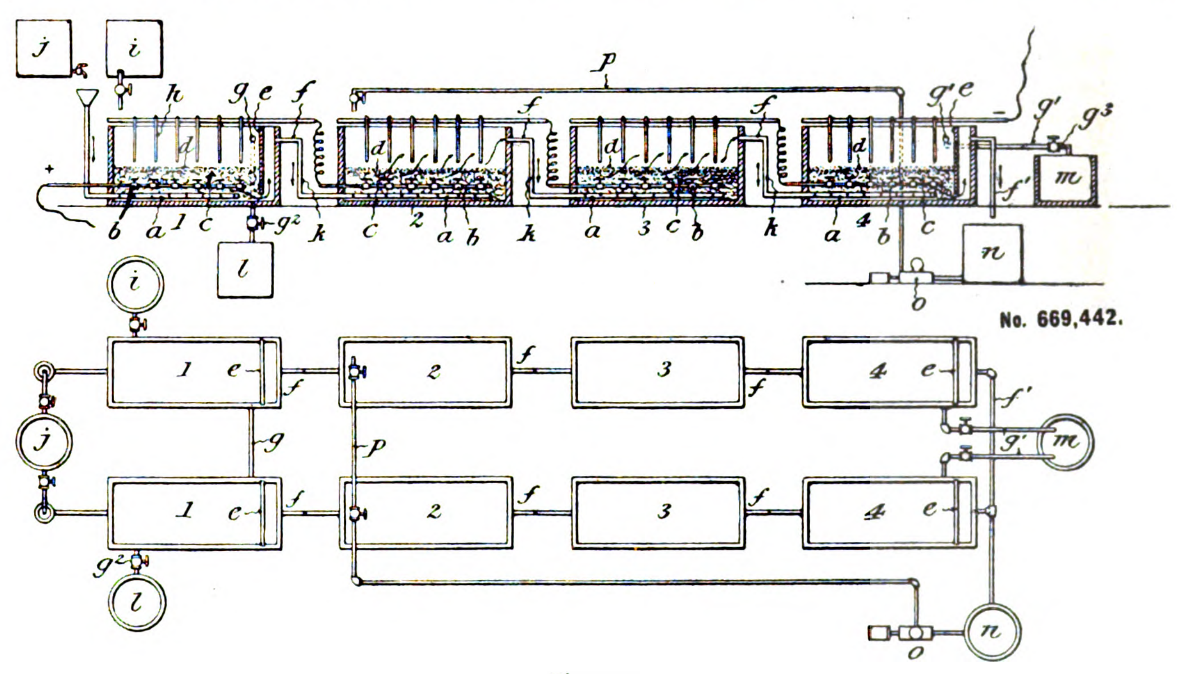


Fig. 372.

Die zur Extraktion des Erzes und zur Gewinnung des Alkalihydrates bestimmte Alkalichloridlösung tritt auf zwei Wegen in die Zelle *1*; ein Teil fliesst aus dem Reservoir *i* in den Kathodenraum, reichert sich dort mit Alkalihydrat an (Kathoden *h*), fliesst durch *g* in das daneben liegende Bad 1, nimmt noch mehr Alkalihydrat auf und fliesst durch g^2 in das Reservoir *l* ab. Der zweite Teil fliesst aus dem Reservoir *j* durch die Löcher der Röhre *a* zwischen den Anoden *b* hindurch in die Matte *c*, ihre sich entladenden Anionen lösen Kupfer und Nickel aus der Matte und treten unter der rechts im Bade befindlichen Scheidewand hindurch in den Raum rechts, und fliessen durch das Ueberflussrohr *f* in das zweite Bad durch die Löcher der Röhre *a* und die Matte. Von da passiert sie, reichlich Kupfer und Nickel enthaltend, das Sanddiaphragma *c* (ob ein solches auch im Bade 1 ist und die Kathoden- und Anodenlauge genügend auseinanderhält, ist nicht gesagt), kommt an die Kathoden des Bades 2, giebt dort das Kupfer ab und fliesst durch das Ueberflussrohr in die Matte des Bades 3 u. s. f. bis zum letzten Bad. Hier teilt sich die Lauge wieder. Ein Teil fliesst an den Kathoden vorbei, aber nur so viel, dass ihr Kupfer vollständig ausgefällt wird, und geht durch g^1 und g^3 nach *m*. Dieser Teil der Lauge ist kupferfrei, wird durch chemische Mittel von Eisen befreit, und geht dann zur Nickel-Kobaltscheidung, die durch Elektrolyse oder chemische Mittel bewirkt wird. Der grössere Teil fliesst aber unter dem rechts befindlichen Diaphragma hindurch durch f^1 nach *n*, und wird von dort zwecks weiterer Anreicherung mit Nickel durch die Pumpe *o* und durch die Röhre *p* in das zweite Bad zurückgebracht. Es bleibt also die Kathodenlauge des Bades 1 ganz getrennt von den übrigen, aus *j* fliesst so viel Alkalichlorid in den Anodenraum des Bades 1 ein, wie aus dem Kathodenraum des letzten Bades kupferfreie, aber an Nickel und Kobalt reiche Lauge nach *m* abfliesst, alle übrige Lauge cirkuliert so lange durch den Kathodenraum des Bades 2, durch beide Räume

der Bäder 3, 4 .... und den Anodenraum des letzten Bades, bis sie an Nickel und Kobalt reich genug ist. Der elektrische Strom tritt unten in Bad 1 ein, oben aus, unten in Bad 2 ein, oben aus u. s. f., und verlässt die Batterie bei der Kathode des letzten Bades.

Zum Schluss lässt sich Frasch noch ein Nickelammoniumsalz patentieren, das sehr rein und zur Elektroplattierung sehr geeignet sein soll, und das er durch Einleiten von Ammoniak in Nickelsalz gewinnt. Die Angaben über die Zusammensetzung ist nicht ganz klar. Die Analyse ergiebt: Nickel 24,7, Chlor 30,6, Ammonium gebunden als NH_4 14,7, Natriumchlorid 1,81 (Verunreinigung), Feuchtigkeit (ebenfalls Verunreinigung) 1,6, zusammen also 99,96. Es wird die Formel

$$Ni(NH_3)_2 Cl_2 + 4 NH_3$$

angegeben. Das Salz ist purpurviolett, krystallinisch, sehr hygroskopisch, und aus konzentrierter Lösung auskrystallisiert, fällt es als feines Pulver von sehr kleinen Kryställchen. Aus heissem Wasser krystallisiert es beim Abkühlen in grossen quadratischen Krystallen von dunkelblauer oder saphirartiger Farbe. In trockner Luft verliert es Ammoniak, wird grün und giebt eine trübe Lösung, die sich auf Zusatz von Ammoniak klärt; in feuchter Luft absorbiert es Wasser und wird eine dunkelgrüne Flüssigkeit. In Wasser gekocht, giebt es Ammoniak ab und fällt dunkelgrün aus. Es unterscheidet sich von dem normalen Nickelammoniumchlorid durch stärkeren Ammoniumgehalt, „da sechs Aequivalente NH_3 auf ein Nickel kommen, zwei davon chemisch an das Nickel und Chlor gebunden, und vier als freies Ammoniak existierend"; Verf. meint wahrscheinlich als Krystallammoniak.

H. D.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

Patenterteilungen.

Erteilt am 28. Mai 1901:

Mauran, Elektrode für elektrolytische Zellen. Nr. 674927 und 674934.

— Elektrolytische Zelle. Nr. 674930, 674931, 674932 und 674933.

Meech, Ofen zur Reduktion von Zinkerzen. Nr. 674936.

Bartholomew, Goldseparator. Nr. 675123.

Johnson, Röstofen. Nr. 675281.

Edison, Magnetischer Scheider. Nr. 675056.

Noble, Magnetischer Scheider. Nr. 675162.

Blackmore, Reduktion von Metallen und Darstellung von Legierungen. Nr. 675190.

Calkins, Erzpulverisator. Nr. 675264.

Heskett und Jones, Apparat und Verfahren zur Herstellung von Stahl. Nr. 675215 und 675329.

Am 4. Juni 1901:

Betts, Aluminiumplattierung. Nr. 675871.

Sperry, Konzentrator. Nr. 675799.

Lavois, Amalgamationsapparat. Nr. 675660.

Sittig, Galvanische Batteriezelle. Nr. 675419.

Blackwell, Batterietrog. Nr. 675708.

Zimmermann und Prenner, Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 675646.

Merry und Noble, Elektrolytische Zelle. Nr. 675749.

Teter und Heany, Elektrischer Wasserfilter. Nr. 675802.

Yunck, Verfahren zur Gewinnung von Bleiweiss durch Elektrolyse. Nr. 675460.

Chaplin und Hallovan, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Bleiweiss. Nr. 675555.

Tibbits, Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Bleisalzen. Nr. 675455.

Lawton, Darstellung von Salz. Nr. 675445.

Buckley, Akkumulator. Nr. 675586, 675587 und 675588.

Menges, Akkumulator. Nr. 675784.

Hough, Akkumulator. Nr. 675588.

Am 11. Juni 1901:

Mellein, Konzentrator. Nr. 676388.

Seddon, Elektrode für Primärbatterieen. Nr. 676281.

Miller, Apparat zur Herstellung von Elektroden. Nr. 676333.

— Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Sekundärbatterieen. Nr. 676334.

Endruweit, Endloses Metallpapier. Nr. 676357.

Apple, Akkumulator. Nr. 675918.

Am 18. Juni 1901:

Patten, Säure-Konzentrationsapparat. Nr. 676663 und 676664.

Rathenau, Verfahren zur gleichzeitigen Erzeugung von Calciumcarbid und Eisensilicid. Nr. 676514.

Cowles, Elektrischer Ofen. Nr. 676575.

Abbey und Altmos, Akkumulator. Nr. 676534.

Cowles, Elektrodenverbindung für elektrische Oefen. Nr. 676576.

Carter, Goldseparator. Nr. 676419.

Edison, Magnetischer Scheider. Nr. 676840, 676841 und 676618.

Dynan, Erzkonzentrator. Nr. 676534.

Carmichael, Verfahren und Apparat zum Erzrösten. Nr. 676417 und 676418.

Elmore, Trennung metallischer Bestandteile aus Erzen von ihrer Gangart. Nr. 676679.

Dubois, Oxydationsapparat. Nr. 676647.

Cowles, Elektrischer Schmelzprozess und Verfahren zur Reduktion von Natriumverbindungen. Nr. 676577.

Am 25. Juni 1901:

Hall, Herstellung von reiner, krystallisierter Thonerde. Nr. 677209.

Madden, Apparat zur Darstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 677245.

Hall, Reinigung von Bauxit. Nr. 677207 und 677208.

Kessler, Verfahren zur Extraktion von Kupfer aus Erzen oder Tailings. Nr. 677089.

Hawkins, Elektrischer Erhitzungsapparat. Nr. 676949.

Jone, Elektrische Energie aus Kohle. Nr. 677226.

Erdy, Elektrischer Ofen. Nr. 677070.
Stebbins, Erzkonzentrator. Nr. 676969.
Miller, Erzwaschmaschine. Nr. 676905.
Pape und Witter, Röstverfahren für sulfidische Erze. Nr. 677263.
Pictet, Apparat zur Trennung von Sauerstoff und Stickstoff. Nr. 677323.
Madden, Akkumulator. Nr. 677244.
Koller, Elektrischer Schmelzofen. Nr. 676985.

Am 2. Juli 1901:

Brever, Galvanisches Zinkelement. Nr. 677633.
Robinson & Higgins, Chemischer Apparat. Nr. 677599.
Contardo, Elektrischer Lichtbogenofen. Nr. 677439.
Fuld, Tragbare elektrische Batterie. Nr. 677652.
Lemp und Krödding, Apparat zur Reinigung von Flüssigkeiten durch Elektrolyse. Nr. 677578.
Thornley, Schmelzofen. Nr. 677820.
Roger, Erzröstofen. Nr. 677701.
Armstrong, Apparat zur Behandlung von Erzen. Nr. 677614.
Hall, Röstofen. Nr. 677510.
Pauli, Kraus und Wach, Darstellung von Schwefeltrioxyd. Nr. 677670 und 677692.

Am 9. Juli 1901:

Hodgkins, Verfahren zur Wiedergewinnung von Schwefelsäure. Nr. 678179.
van Denbergh, Darstellung von Alkalisilikaten. Nr. 677906.
Jocelyn, Amalgamationsapparat. Nr. 678183.
Myers, Akkumulator. Nr. 678133.
Hofmann, Regenerierungsverfahren für Akkumulatorenplatten. Nr. 678255.
Cunningham, Galvanische Batterie. Nr. 677955.
Wetherill, Apparat zur Entschwefelung von Erzen. Nr. 678078.
Worsey, Behandlung komplexer Erze. Nr. 678210.

Am 16. Juli 1901:

Hall, Reinigung von Bauxit. Nr. 678732.
Seips, Elektrisches Kochgefäss. Nr. 678522.
Michael, Tiegelofen. Nr. 678674.
Hill, Elektrode für Wassererhitzer. Nr. 678782.
Edison, Akkumulator. Nr. 678722.
Stewart, Apparat zur Wiedergewinnung von Gold aus Cyanidlösungen. Nr. 678526.
Look, Erzkonzentrator. Nr. 678793.
Dimmick, Verfahren zur Scheidung von Erzen. Nr. 678551.
Watkins, Erzseparator. Nr. 678819.
Carpenter, Verfahren zur Behandlung von Erzen. Nr. 678457.
Perry, Akkumulator. Nr. 678436.
Still, Akkumulator. Nr. 678443.
Perry, Akkumulator. Nr. 678512.
Leonard, Elektrisch geheiztes Werkzeug. Nr. 678410.
Shinn, Gewinnung von Zink. Nr. 678816.

Am 23. Juli 1901:

Anderson, Apparat zur Elektrolyse der Alkalimetallsalze. Nr. 678851.
Girouard, Flüssigkeits-Speisevorrichtung für elektrolytische Apparate. Nr. 579050.
Bull, Gewinnung von Gold aus Seewasser. Nr. 679215.
Allen, Erzwaschapparat. Nr. 679100.
Brumell, Apparat zum Trennen und Konzentrieren von Mineralien und Erzen. Nr. 678860.

Am 30. Juli 1901:

Barr, Amalgamator. Nr. 679355.
Pettersson, Gewinnung von Arsen, Antimon und Tellur aus Schwefelerzen. Nr. 679330.
Meyer, Chemischer Apparat. Nr. 679388.
Kynaston, Elektrolytischer Zersetzungsapparat. Nr. 679477.
Kelly, Elektrolytischer Apparat. Nr. 679476.
Davis, Graphit-Scheidungsapparat. Nr. 679473.
Bétts, Apparat zur Behandlung von Metallen auf elektrolytischem Wege. Nr. 679357.
Burton, Erzröst- und Destillierapparat. Nr. 679452.

Am 6. August 1901:

Allen und Moore, Elektrolyse von Alkalimetallsalzen. Nr. 680191.
Limb, Baryumcarbid. Nr. 680050.
Palas und Cotta, Darstellung von Kupfersulfat. Nr. 679985.
Lance, Bourgade und Schmitz, Elektrischer Ofen. Nr. 679973.
Robertson, Goldseparator oder -Wäscher. Nr. 680176.
Bétts, Raffinieren von Blei durch Elektrolyse. Nr. 679824.
Scholl, Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren geschmolzenen Verbindungen. Nr. 679977.
Stebbins, Erzkonzentrator. Nr. 679869.
Oviatt und Dean, Erz-Entschwefelungsapparat. Nr. 680171.

Am 13. August 1901:

French, Apparat zur Behandlung von Kalk. Nr. 680453.
Rhodin, Elektrode für elektrolytische Zellen. Nr. 680441.
— Elektrolytischer Apparat. Nr. 680440.
Cowper-Coles, Apparat für die elektrolytische Gewinnung von Metallen. Nr. 680408.
Partridge, Erzröst- und Entschwefelungsofen. Nr. 680613.
Burrows, Entschwefelung von Erzen. Nr. 680313.
Lihme, Darstellung von Natriumsulfid und Lithopone. Nr. 680603.

Am 20. August 1901:

Kessler, Apparat zur Konzentration von Schwefelsäure. Nr. 680867.
Chavot und Hozanna, Darstellung von Legierungen des Eisens und Stahles. Nr. 680694.
Summers, Kupferlegierung. Nr. 680819.
Black, Amalgamator. Nr. 681034.
Cowles, Elektrischer Ofen. Nr. 681107.
Erny, Zinkelektrode für elektrische Batterieen. Nr. 680848.

Am 27. August 1901:

Kiss, Amalgamator. Nr. 681232.
Dobell, Diaphragma für elektrische Batterieen. Nr. 681532.
Küetter, Verfahren zur Darstellung von Akkumulatorenplatten. Nr. 681329.
Shue, Erzkonzentrator. Nr. 681271.
Krause, Erzbrecher. Nr. 681234.
Trapp, Erhitzungs- und Schmelzofen für Erze. Nr. 681354.
Irvine, Reduktion von Erzen oder Verbindungen. Nr. 681367.
de Bechi, Behandlung zinkführender Erze. Nr. 681609.

HOCHSCHUL- UND PERSONAL-NACHRICHTEN.

Aachen. Fr. von Kügelgen habilitierte sich für Metallhüttenkunde und Probierkunde. — Professor Dr. Wüst wurde aus Duisburg als etatsmässiger Professor für Metallurgie an die Technische Hochschule berufen. — Professor Stahlschmidt erhielt den Charakter als Geheimer Regierungsrat.

Berlin. Dr. Martens hat sich als Privatdozent für Physik habilitiert. — a. o. Professor Arthur König (Physik) ist, 46 Jahre alt, gestorben.

Bonn. Privatdozent Sommer-Göttingen (Mathematik) wurde als o. Professor berufen.

Breslau. Der Professor der Pharmacie, Geheimrat Dr. Poleck, feierte am 10. November den 80. Geburtstag und erhielt den Kronenorden II. Klasse. — Der berühmte Astronom Geheimrat Professor Dr. Galle feierte in seinem 90. Lebensjahre das 50jährige Breslauer Professoren-Jubiläum.

Darmstadt. Privatdozent Dr. B. Neumann, Assistent am elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule, erwarb den Preis von 3000 Mk. vom Verein zur Förderung des Gewerbefleisses für seine Schrift über „Die Geschichte der Metalle“.

Frankfurt a. M. Privatdozent Dr. U. Behn aus Berlin wurde zum Nachfolger von Professor Simon als Dozent für Physik beim Physikalischen Verein berufen.

Freiburg i. B. Meigen und Rupp habilitierten sich für Chemie.

Göttingen. Professor Dr. K. Schwarzschild aus München wurde als Nachfolger Schurs als Direktor der Universitäts-Sternwarte und a. o. Professor berufen. — Beim 150jährigen Jubiläum der Gesellschaft der Wissenschaften wurden u. a. zu korrespondierenden Mitgliedern ernannt: S. Arrhenius-Stockholm, G. Ciamician-Bologna, E. Fischer-Berlin, W. Ostwald-Leipzig, M. Planck-Berlin, A. Schuster-Manchester, W. Spring-Lüttich.

Greifswald. Privatdozent Kowalewski (Mathematik) wurde als a. o. Professor aus Leipzig berufen. — Professor Pringsheim-Berlin lehnte einen Ruf als a. o. Professor für Physik ab.

Hamburg. Die wissenschaftlichen Anstalten Hamburgs krystallisieren sich immer mehr zu einer Hochschule zusammen. Die Stadtbibliothek, das Museum für Völkerkunde, die Sammlung Hamburger Altertümer, das Museum für Kunst und Gewerbe, die Sternwarte, das physikalische und chemische Staatslaboratorium, das naturhistorische Museum, der botanische Garten, das botanische Museum und das Laboratorium für Warenkunde wird einem gemeinsamen Aufsichtsrate unterstellt. Die Direktoren dieser Anstalten sowie die zum Halten von Vorlesungen fest angestellten Professoren bilden den „Professorenkonvent der wissenschaftlichen Anstalten“.

Hannover. Dem Dozenten für Physik Dr. Precht ist das Prädikat Professor verliehen worden.

Leipzig. a. o. Professor Winter (Pharm.) starb im Alter von 85 Jahren.

Münster. Für Physik habilitierte sich Reinganum.

Rostock. Kunckell habilitierte sich für pharmaceutische Chemie.

Würzburg. Seitz habilitierte sich für Physik, Rost für Mathematik.

Amsterdam. Privatdozent Dr. E. Cohen ist unter Errichtung eines neuen Lehrstuhles zum Professor für physikalische Chemie ernannt worden.

Bern. Der Professor der Chemie Dr. Nencki starb im Alter von 54 Jahren in Petersburg.

Krakau. Dr. Tolloczko habilitierte sich an der Technischen Hochschule als Privatdozent für physikalische Chemie.

Lemberg. Bruner habilitierte sich für physikalische Chemie.

Prag. Kirpal habilitierte sich für Chemie.

Riga. Wir erfahren in Berichtigung anderweitiger Nachrichten, dass es den anhaltenden Bemühungen des Verwaltungsrates des Rigaer Instituts gelungen ist, Professor Dr. P. Walden zum Verzicht auf die Annahme eines ehrenvollen Rufes als Dekan und Professor an das neue Petersburger polytechnische Institut zu bewegen.

Wien. o. Professor Oser (chem. Techn.) trat in den Ruhestand.

Zürich. Pfeiffer habilitierte sich für Chemie.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 5. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 763. Knapp, Karl, Verlagsbuchhändler, Halle a. S., Mühlweg 19; durch J. H. van't Hoff.

Adressenänderungen.

Nr. 706. Möller, jetzt: Bernburg a. S., Hohestr. 49, I.
„ 755. Wickop, jetzt: Antwerpen, rue national 32.
„ 813. Dressel, jetzt: Elberfeld, Jägerstrasse 10.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 74. 28. November 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE AN KOHLENANODEN.

Von Dr.-Ing. *L. Sproesser*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Fortsetzung.)

3. Ist Gasentwicklung mechanisch zerstörend?

Sowohl Zellner wie Winteler sahen übereinstimmend einen nachteiligen Einfluss der Porosität auf das Verhalten der Kohlen darin, dass sie annahmen, die im Innern der Kohlen auftretenden Gase wirken sprengend auf die Kohle.

War dies richtig, so musste bei Verwendung von Kohlen als Kathode der Wasserstoff ebenfalls zerstörend auf die Kohlen einwirken.

Zur Beantwortung dieser Frage hatte ich während des Versuchs 30 noch eine weitere Zelle mit KK II, die ja nicht sehr dichte Struktur aufweist, in der Weise in den Stromkreis eingeschaltet unter sonst ganz denselben Versuchsbedingungen, nur unter Fortfall des Chromats, dass die in der Mitte befindliche Kohle zur Kathode gemacht wurde.

Nachdem der Versuch vier Tage lang fortgesetzt worden war, zeigte sich, dass von der Kohle keine Spur abgefallen und an ihr auch keine weitere Veränderung zu bemerken war, als dass geringe Mengen von dem in ihrer Asche vorhandenen Aluminiumoxyd aus der Kohle herausgelöst und dann im Elektrolyten wieder ausgefällt worden waren. Bei der Fortsetzung des Versuchs wurde diese Zelle nicht mehr eingeschaltet.

Diese Beobachtung lehrt, dass man von einer mechanischen Zerstörung der Kohlen durch sprengende Gase nur in beschränktem Sinne reden kann, d. h. dass die Gasentwicklung im Innern der Kohle erst dann schädlich zu werden vermag, wenn der Zusammenhang der Kohle schon durch einen chemischen Angriff gelockert ist. Dann allerdings fallen die ihrer Unterlage beraubten Kohlenpartikel infolge ihres Gewichts und der Gasentwicklung vollends ab.

b) Versuche mit Diaphragma. Versuchsanordnung.

Die Anordnung dieser Versuche ist im wesentlichen die von Foerster und Jorre bei ihren Untersuchungen über Kohlenanoden gewählte [1]).

Die Anoden waren Kohlenplatten von 0,6 cm Stärke, 4,5 cm Breite und 13 cm Länge. Oben waren sie etwas verstärkt und trugen einen Schaft von 1 cm Durchmesser. Zu Anfang der Versuche tauchten die Kohlen etwa 11 cm in den Elektrolyten ein, so dass die wirksame Anodenfläche rund 1 qdm betrug. Bei KK III musste die Platte etwas kürzer genommen werden, weshalb sie so viel breiter gemacht wurde, dass ihre wirksame Fläche ebenfalls 1 qdm betrug.

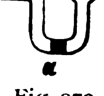


Fig. 373.

Die Stromstärke war nicht immer die gleiche, weshalb sie bei den einzelnen Versuchen besonders angegeben ist.

Als Gefäss zur Elektrolyse wurde ein 20 cm hoher, 12,5 cm breiter und 8,5 cm tiefer rechteckiger Glastrog benutzt, dessen innere Breitseiten von zwei als Kathoden dienenden Eisenblechen bedeckt waren.

Zwischen diese wurde die zur Aufnahme der Anodenlauge und als Diaphragma dienende Pukallsche Thonzelle von 16 cm Höhe, 11 cm Breite, 4,5 cm Tiefe und 4 mm Wandstärke eingestellt. Die Thonzelle wurde mit einem passenden Gummistück verschlossen, das drei Durchbohrungen hatte. Durch die eine mittlere ging der Schaft der Anode, die zweite diente zur Aufnahme einer rechtwinklig gebogenen Gasableitungsröhre, an deren erstem Teil eine Kugel ausgeblasen war. Die dritte Durchbohrung war gewöhnlich mit einem Glasstab verschlossen; durch sie konnte ein Luftstrom in die Zelle eingeblasen werden, um das Chlor daraus zu verdrängen.

Statt des von Foerster und Jorre vorgeschlagenen Wasserverschlusses wurde eine Kugelröhre (Fig. 373) eingeschaltet, die zum

1) Zeitschrift für anorg. Chemie **23**, 204.

Abschluss bei *a* etwas Wasser enthält. Dieser Verschluss lässt sich bei gleichzeitigem Arbeiten mit mehreren Zellen leichter anbringen, man vermeidet auch längere Gummistücke, die doch in kurzer Zeit vom Chlor angegriffen werden. Der in der Zelle herrschende Druck lässt sich bei der Entnahme der Gasproben leicht durch die Lage des Wassertropfens *a* verfolgen. Nach Beendigung der Gasentnahme braucht man nur die Kugelröhre horizontal zu drehen, worauf das Wasser von dem Kugelstück aufgenommen wird und das Gas ohne Gegendruck in die Chlorkalkkammer entweichen kann.

Die benutzten Thonzellen hatten annähernd das gleiche Porenvolum von 20% und waren aus einer grösseren Anzahl ausgesucht worden.

Um gleichzeitig mehrere Kohlen untersuchen und miteinander vergleichen zu können, wurden meist mehrere solcher Versuchszellen hintereinander eingeschaltet.

Das Volum der Kathodenlauge betrug 800 ccm, das der Anodenlauge 400 ccm.

Als Elektrolyt verwendete ich zuerst Chlorkalium, später Chlornatrium. Die Lösungskonzentration wird bei den einzelnen Versuchen angegeben werden. Die Anodenlösung war im allgemeinen möglichst konzentriert, die Kathodenlauge wurde verdünnter genommen.

Die Temperatur wurde während der Versuche von einem im Kathodenraum sich befindenden Thermometer abgelesen.

Ausser der Versuchszelle wurde noch ein Ampèremeter, sowie ein Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet. Die Klemmenspannung an der Zelle wurde von Zeit zu Zeit durch ein Voltmeter bestimmt.

Bezüglich der angewandten analytischen Verfahren, der Art der Gasanalysen und der Absorption des Chlors in einer Chlorkalkkammer verweise ich auf die Arbeit von Foerster und Jorre. Zu den Gasanalysen möchte ich nur bemerken, dass es für gewöhnlich genügt, das Chlor über einer Chlornatriumlösung in der Bürette aufzufangen. Das Ueberschichten der Kochsalzlösung mit Chlorwasser kann man unbedenklich unterlassen.

Meine Versuche stellte ich bei Zimmertemperatur, wie auch bei 40 bis 70° an. Im letzteren Falle greift aber die Kathodenlauge die Pukallschen Thonzellen schon so stark an, dass diese Störungen nicht erlaubten, Ergebnisse von Bedeutung zu erhalten. Ich teile daher nur die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur mit, um so mehr, als die Vorgänge im Anodenraum beim Diaphragmenprozess in der Hitze noch weiter unten zur Sprache kommen sollen.

Versuch 31. NK I und KK I.

Stromstärke 2 Amp.; Stromdichte am Diaphragma 0,007 Amp/qcm; D_a = 0,02 Amp/qcm.

Spannung bei NK I 3,6 bis 3,7 Volt; bei KK I 3,8 bis 4,3 Volt; Temperatur 24 bis 26°.

Die Kathodenlauge enthielt zu Beginn 212 g KCl im Liter.

Die Anodenlauge „ „ „ 272 „ „ „ „

Gesamtänderung in der Zusammensetzung der Kathodenlaugen und Alkaliausbeute.

Bezeichnung der Kohle	Volum der Kathodenlauge		Chloridmenge Gramm-Mol in 1000 ccm		Alkalimenge am Schluss		Im Voltameter abgeschieden *Cu* g	Alkaliausbeute %
	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	insgesamt g	Gramm-Mol in 1000 ccm		
NK I	800 ccm	820 ccm	2,84	—	76,3	1,66	59,1	73,0
KK I	800 „	840 „	2,84	—	78,2	1,67	59,1	74,8

Gesamtänderung der Anodenlaugen.

Bezeichnung der Kohle	Volum der Anodenlauge		Chloridmenge g Mol in 1000 ccm		Chloratsauerstoff in 100 ccm g	Hypochloritsauerstoff in 100 ccm g
	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch		
NK I	400 ccm	270 ccm	3,64	1,10	0,482	0,082
KK I	400 „	240 „	3,64	1,31	0,150	—

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Zusammensetzung der Anodengase			
	% CO_2		% O_2	
	NK I	KK I	NK I	KK I
3 Std.	2,7	1,4	0,6	0,8
5 „	2,5	1,2	0,9	0,7
8 „	2,8	4,2	2,2	1,4
23 „	7,6	10,6	4,5	2,2
24 „	7,6	12,8	6,2	2,0

Im allgemeinen sind meine Versuchsergebnisse dieselben wie bei Foerster und Jorre. Natürlich musste der Umstand, dass bei meinen Versuchen das Volumen der Kathodenlauge und der Anodenlauge wesentlich geringer ist als dort, die Erscheinungen etwas beeinflussen. In der Kathodenlauge erhielt ich so in kürzerer Zeit eine höhere Konzentration des Alkalis, wodurch die Zahl der in den

Anodenraum überwandernden und diffundierenden Hydroxyle sich vermehren musste, was einerseits die Alkaliausbeute vermindert, anderseits die Menge der Chlorsauerstoffverbindungen im Anodenraum erhöht. In der Anodenlauge musste früher eine Verarmung an Chlorid stattfinden, was erhöhte Kohlensäure- und Sauerstoffentwicklung hervorruft.

Zunächst wurde in Versuch 31 mit der NK I, wie sie auch von Foerster und Jorre benutzt worden war, die KK I verglichen, die früher als chlorierbar erkannt wurde.

Bei Ausführung der Gasanalyse wurde zur angegebenen Zeit mit Aufsammeln des Anodengases von KK I begonnen. Nach Beendigung der Gasentnahme und Analyse des Gases, wozu im ganzen etwa 1/4 Stunde erforderlich ist, wurde das Gas der andern Zelle untersucht. Auch bei den späteren Versuchen wurde allgemein bei der schlechteren Kohle mit der Gasanalyse angefangen.

Der Hypochloritsauerstoff war bei NK I als freie, unterchlorige Säure vorhanden. Die Anodenlauge von KK I enthielt kein Hypochlorit, dagegen war sie durch freie Salzsäure 1/5 n. sauer geworden.

Die Alkaliausbeute ist an beiden Kohlen etwa gleich, was auch selbstverständlich ist, da ja die Kohle nur die anodischen Vorgänge beeinflussen kann.

In der Zusammensetzung der Anodengase weisen die Kohlen grösseren Unterschied auf. Während KK I zwar im Anfang weniger Kohlensäure liefert, zeigt sie am Schluss 5 % mehr Kohlensäure als NK I; Sauerstoff entwickelt dagegen NK I mehr als KK I.

Wie zu erwarten stand, war die Kohle KK I chloriert worden und die Anodenlauge infolge der dabei entstehenden Salzsäure sauer geworden, so dass unterchlorige Säure in der Lauge nicht bestehen konnte. Es ist infolgedessen auch bedeutend weniger Chlorat gebildet als bei NK I.

Aus der Kohle KK I hatte sich durch die Anwesenheit der Salzsäure Thonerde gelöst, die beim Neutralisieren der Anodenlauge wieder ausfiel.

Das Verhalten der nur schwach chlorierbaren KK II zeigt Versuch 32 wieder im Vergleich mit NK I.

Die Elektrolyse an NK I zeigt wieder denselben Verlauf, wie in Versuch 31.

In dem Anodengas ist zu Anfang bei KK II auch wieder etwas weniger Kohlensäure als bei NK I, zum Schluss aber entwickelt KK II sogar noch mehr Kohlensäure als KK I in Versuch 31. Die Sauerstoffentwicklung bleibt bei KK II niedrig.

Versuch 32. NK I und KK II.
Versuchsbedingungen wie bei Versuch 31; Temperatur 21 bis 25° C.; Spannung bei NK I 3,6 bis 3,7 Volt, bei KK II 3,6 bis 4,0 Volt.
Gesamtänderung in der Zusammensetzung der Kathodenlaugen und Alkaliausbeute.

Bezeichnung der Kohle	Volum der Kathodenlauge		Chloridmenge Gramm-Mol in 1000 ccm		Alkalimenge am Schluss		Im Voltameter abgeschiedenes *Cu*	Alkaliausbeute
	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	insgesamt g	Gramm-Mol in 1000 ccm	g	%
NK I	800 ccm	835 ccm	2,84	—	73,9	1,58	57,3	72,9
KK II	800 „	840 „	2,84	—	75,5	1,60	57,3	74,4

Gesamtänderung der Anodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	Volum der Anodenlauge		Chloridmenge Gramm-Mol in 1000 ccm		Chloratsauerstoff in 100 ccm	Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	g	g
NK I	400 ccm	280 ccm	3,64	1,02	0,449	0,099
KK II	400 „	270 „	3,64	1,12	0,205	0,054

Zeit nach Beginn der Elektrolyse	Zusammensetzung der Anodengase			
	% CO_2		% O_2	
	NK I	KK II	NK I	KK II
1 Std.	1,4	0,8	0,3	0,1
3 „	1,6	0,7	0,4	0,0
5 „	1,8	1,0	0,9	0,2
19 „	3,8	8,0	4,0	1,3
22 „	5,2	12,0	5,2	1,1
24 „	6,6	16,0	5,6	1,3

Eine Chlorierung kann bei KK II nicht in erheblichem Maasse stattgefunden haben, denn wir sehen in der Anodenlauge reichlich Hypochlorit und Chlorat. Beide sind zwar nur etwa halbsoviel vorhanden, wie bei NK I. Ob dies die Folge einer schwachen Chlorierung oder des stärkeren Angriffes von KK II ist, lässt sich hier nicht entscheiden.

Auch bei diesen Untersuchungen konnte ein abschliessendes Urteil über den Wert der einzelnen Kohlen nur durch einen Dauer-

Versuch 33. NK I, NK III, KK III, KK V.

Stromstärke 3 Amp.; Stromdichte am Diaphragma 0,01 Amp/qcm.; D_a = 0,03 Amp/qcm.

Die Spannung bewegte sich zwischen 4,5 und 5 Volt; Temperatur 20 bis 23° C.

Die Kathodenlauge enthielt zu Beginn 195 g $NaCl$ im Liter.

Die Anodenlauge enthielt zu Beginn 296 g $NaCl$ im Liter.

Volumen der Kathodenlaugen am ersten Tage 850 ccm; sonst 800 ccm.

Volumen der Anodenlaugen 400 ccm.

Reihenfolge der Gasanalysen: KK III, KK V, NK I, NK II.

Erster Versuchstag.

Zusammensetzung der Anodengase.

Bezeichnung der Kohlen		NK I	NK II	KK III	KK V
nach 4 Stunden	% CO_2	1,3	1,2	1,5	1,2
	„ O_2	2,7	3,1	0,5	2,1
	„ Cl_2	96,0	95,7	98,0	96,7
nach 5½ Stunden	„ CO_2	1,7	1,5	2,9	1,6
	„ O_2	4,1	4,4	1,0	1,3
	„ Cl_2	94,2	94,1	96,1	97,1
nach 23 Stunden	„ CO_2	5,4	5,3	13,6	7,0
	„ O_2	11,1	12,7	3,7	8,7
	„ Cl_2	84,5	82,0	82,7	84,3

Untersuchung der Kathodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	KK III	KK V
Im Voltameter niedergeschlagen Cu g	81,5	81,5	81,5	81,5
Entstandenes $NaOH$ g	66,2	67,6	69,2	69,4
Gramm-Mol $NaOH$ in 100 ccm	2,12	2,19	2,12	2,09
Stromausbeute %	64,3	65,7	67,2	67,4

Untersuchung der Anodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	Volum der Anodenlauge		Chloridmenge Gramm-Mol in 1000 ccm		Hypochlorit-sauerstoff in 100 ccm
	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	g
NK I	400 ccm	345 ccm	5,06	2,91	0,108
NK II	400 „	345 „	5,06	2,92	0,143
KK III	400 „	300 „	5,06	2,49	0,141
KK V	400	300 „	5,06	2,63	0,133

versuch erhalten werden. Aus diesem Grunde ist in Versuch 33 in länger andauernder Beobachtung eine vergleichende Versuchsreihe mit NKI, NKII, KKIII und KKV aufgestellt worden, bei der ähnliche Gesichtspunkte maassgebend waren, wie bei dem früher ohne Diaphragma ausgeführten Dauerversuch.

Der Versuch umfasst fünf Versuchstage. Am Ende jeder Versuchsperiode wurden die Zellen auseinandergenommen, die Laugen untersucht

Zweiter Versuchstag.

Zusammensetzung der Anodengase.

Bezeichnung der Kohlen		NK I	NK II	KK III	KK V
nach 4 Stunden	% CO_2	2,4	2,0	3,3	2,1
	„ O_2	2,2	1,8	0,7	2,0
	„ Cl_2	95,4	96,2	96,0	95,9
nach 19 Stunden	„ CO_2	5,6	6,0	15,2	8,8
	„ O_2	8,9	10,4	3,5	6,2
	„ Cl_2	85,5	83,6	81,3	85,0
nach 23 Stunden	„ CO_2	7,6	8,3	20,5	14,1
	„ O_2	10,2	11,6	1,5	6,1
	„ Cl_2	82,2	80,1	78,0	79,8

Untersuchung der Kathodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	KK III	KK V
Im Voltameter niedergeschlagen Cu g	91,6	91,6	91,6	91,6
Entstandenes $NaOH$ g	78,0	75,9	77,4	81,1
Gramm-Mol $NaOH$ in 1000 ccm	2,36	2,24	2,34	2,24
Stromausbeute %	67,5	65,6	66,9	70,1

Dritter Versuchstag.

Zusammensetzung der Anodengase.

Bezeichnung der Kohlen		NK I	NK II	KK III	KK V
nach 19 Stunden	% CO_2	5,3	7,5	15,3	8,9
	„ O_2	7,7	7,4	2,3	5,7
	„ Cl_2	87,0	85,1	82,4	85,4
nach 23 Stunden	„ CO_2	7,0	7,5	22,2	12,3
	„ O_2	9,2	8,9	0,9	5,9
	„ Cl_2	83,8	83,6	76,9	81,8

Untersuchung der Kathodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	KK III	KK V
Im Voltameter niedergeschlagen Cu g	87,0	87,0	87,0	87,0
Gramm-Mol $NaCl$ in 1000 ccm vor dem Versuch	3,33	3,33	3,33	3,33
Gramm-Mol $NaCl$ in 1000 ccm nach dem Versuch	2,61	2,29	2,56	2,58
Gebildetes $NaOH$ g	77,5	74,2	73,2	75,2
Gramm-Mol $NaOH$ in 1000 ccm	2,16	1,94	2,22	2,14
Stromausbeute %	70,5	67,5	66,6	68,4

Untersuchung der Anodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	Volum der Anodenlauge		Chloridkonzentration Gramm-Mol in 1000 ccm		Chloratsauerstoff in 100 ccm	Hypochloritsauerstoff in 100 ccm
	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	Vor dem Versuch	Nach dem Versuch	g	g
NK I	400 ccm	265 ccm	5,06	2,20	0,960	0,104
NK II	400 „	290 „	5,06	2,43	1,019	0,117
KK III	400 „	270 „	5,06	1,60	0,574	0,038
KK V	400 „	258 „	5,06	2,24	0,802	0,104

Vierter Versuchstag.
Untersuchung der Kathodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	KK III	KK V
Im Voltameter niedergeschlagen Cu g	86.8	86.8	86.8	86.8
Gramm-Mol $NaCl$ in 1000 ccm vor dem Versuch	3.33	3.33	3.33	3.33
Gramm-Mol $NaCl$ in 1000 ccm nach dem Versuch	2.62	2.66	2.61	2.68
Gebildetes $NaOH$ g	76.1	74.9	73.2	77.6
Gramm-Mol $NaOH$ in 1000 ccm	2.26	2.28	2.23	2.23
Stromausbeute %	67.8	66.8	65.2	69.1

Zusammensetzung der Stromarbeit.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	KK III	KK V
Chlorausbeute %	69	69	66	70
Verlust durch aktiven Sauerstoff in der Anodenlauge %	14	14	3	13
Verlust durch Sauerstoffentwicklung %	8	7	2	5
Verlust durch Kohlensäure-Entwicklung %	6	7	17	10
Anderweitiger Angriff der Kohlen %	3	3	12	2

Untersuchung der Anodenlaugen.

Bezeichnung der Kohlen	Volum der Anodenlauge Vor dem Versuch	Volum der Anodenlauge Nach dem Versuch	Chloridkonzentration Gramm-Mol in 1000 ccm Vor dem Versuch	Chloridkonzentration Gramm-Mol in 1000 ccm Nach dem Versuch	Chloratsauerstoff in 100 ccm g	Hypochloritsauerstoff in 100 ccm g
NK I	400 ccm	295 ccm	5.06	2.47	0.955	0.106
NK II	400 „	320 „	5.06	2.37	0.842	0.105
KK III	400 „	338 „	5.06	2.36	0.144	0.047
KK V	400 „	250 „	5.06	2.26	0.804	0.098

Fünfter Versuchstag.
Im Voltameter niedergeschlagen 83.8 g Cu.
Zusammensetzung der Anodengase.

Bezeichnung der Kohlen		NK I	KK III	KK V
nach 4 Stunden	% CO_2	2.6	3.1	3.0
	„ O_2	2.3	0.6	1.8
	„ Cl_2	95.1	96.3	95.2
nach 21 Stunden	„ CO_2	5.5	19.2	10.8
	„ O_2	9.8	2.2	6.0
	„ Cl_2	84.7	78.6	83.2
nach 23 Stunden	„ CO_2	6.5	25.1	13.0
	„ O_2	11.0	3.0	6.3
	„ Cl_2	82.5	71.9	80.7

Gewichtsabnahme der Kohlen während Versuch 33.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	NK II	KK III	KK V
Amp.-Stunden im Gebrauch	363	291	363	363
Gewichtsabnahme in g	8.9	17.3	68.3	13.5

und wieder neue Lösung eingefüllt. Um mit grösserer Stromstärke als bei den beiden vorhergehenden Versuchen, nämlich 3 Amp., arbeiten zu können, ohne dass die Anodenlauge zu sehr an Chlorid verarmte, musste die Anodenlauge an Chlorid möglichst konzentriert gemacht werden, weshalb Chlornatrium als Elektrolyt gewählt wurde. Die erreichte Alkalikonzentration ist höher als 2 Gramm-Mol im Liter, was technisch rentabel nicht durchzuführen ist; doch geschah dies hier, um den Unterschied der Kohlen deutlicher hervortreten zu lassen.

Im allgemeinen sollten die in der Anodenzelle sich entwickelnden Gase nur von Zeit zu Zeit untersucht werden. Um aber ein vollständiges Bild über die ganze, vom Strom geleistete Arbeit zu bekommen, wurde am vierten Versuchstage die Chlorausbeute bestimmt, indem das sich entwickelnde Chlor in konzentrierter Natronlauge aufgefangen wurde. Um auch das im Anodenraum und in der Anodenlauge zurückbleibende Chlor mitzubestimmen, wurden die Thonzellen nach Beendigung der Elektrolyse aus der Kathodenlauge herausgenommen und durch einen Luftstrom das Chlor vollends in die Vorlage mit Natronlauge übergeblasen.

Erst nachdem man so die Chlorausbeute kennen gelernt hatte, war es möglich, unter Berücksichtigung des in der Anodenzelle zurückbleibenden aktiven Sauerstoffs die Stromwirkung in ihren einzelnen Teilen festzustellen. Bei der gasanalytischen Untersuchung des Anodengases vergleichen wir ja die Sauerstoff- und Kohlensäuremengen mit dem gleichzeitig entwickelten Chlor. Entwickelt sich nun in den verschiedenen Zellen nicht gleichzeitig dieselbe Chlormenge, so treten dadurch in der Zusammensetzung der Gase Verschiebungen ein, die eine vergleichende Betrachtung nicht zulassen. Kennen wir aber die Chlorausbeute und die dem Chlor durchschnittlich beigemischten Sauerstoff- und Kohlensäuremengen, was wir durch Interpolation finden können, so können wir hieraus unter Berücksichtigung, dass einem Volum O_2 oder CO_2 zwei Volumen Chlor entsprechen, den durch Kohlensäure- und Sauerstoffentwicklung veranlassten Stromverlust



berechnen. Ein bei diesen Berechnungen übrig bleibender Stromverlust muss dem anderweitigen Angriff der Kohlen entsprechen. Da die Zusammensetzung der Anodengase am vierten Tage nicht ermittelt wurde, so sind die Werte für CO_2 und O_2 als Mittel aus denjenigen vom vorhergehenden und folgenden Tage berechnet.

Die Fehlergrenzen bei diesem Verfahren sind natürlich ziemlich weit, immerhin wurde dem beabsichtigten Zweck hinreichend genügt.

Die Alkaliausbeute zeigt an allen Kohlen bei den einzelnen Versuchen genügende Uebereinstimmung. Gegen Versuch 31 und 32 ist die Alkaliausbeute gefallen, einmal, weil bis zu höherer Alkalikonzentration gearbeitet worden war, ferner infolge der Verwendung von Chlornatrium, bei dem wegen der Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten des $\overset{+}{K}$- und $\overset{+}{Na}$-Ions der Hydroxylverlust grösser ist als bei Chlorkalium.

Die Untersuchung der Anodengase zeigt wieder, dass die Kohlen in den ersten Stunden der Elektrolyse ungefähr gleich wenig Kohlensäure liefern, dass aber mit Fortschreiten der Elektrolyse immer grössere Unterschiede zwischen den Kohlen hervortreten, die in dem Kohlensäuregehalt der Anodengase zum Ausdruck kommen. Die beiden Retortenkohlen stehen einander nahe. An sie reiht sich KK V an, und in weitem Abstand folgt als schlechteste Kohle KK III. Allerdings entspricht dem stärkeren Kohlensäuregehalt des Anodengases an den Kunstkohlen eine geringere Sauerstoffentwicklung. Die Summe von beiden Gasen ist bei NK I, NK II und KK V im allgemeinen etwa gleich, bei KK III ist sie etwas grösser, und der Abstand vergrössert sich auch im Laufe der Versuche.

Die Retortenkohlen verschlechtern sich während des Versuchs kaum merklich, deutlicher ist dies schon bei KK V zu erkennen. Ganz ausgesprochen sehen wir eine Verschlechterung bei KK III.

Dass wir die Kohlen nach den Resultaten der Gasanalysen miteinander vergleichen, ist angängig, da ja die Bestimmung der Chlorausbeute am vierten Versuchstage gezeigt hat, dass die aus den Zellen entweichenden Chlormengen einander annähernd gleich sind.

In den Anodenlaugen finden wir an allen Kohlen stets aktiven Sauerstoff, der als Hypochlorit und als Chlorat vorliegt. Es ist damit die hierüber von Foerster und Jorre gemachte Beobachtung als eine allgemein gültige bestätigt, während sich die von Winteler gemachte Beobachtung, nach der die Anodenlauge beim Diaphragmaprozess in der Kälte salzsauer werden müsste, als eine Ausnahme darstellt.

Die Hypochloritkonzentration ist am ersten Versuchstage an allen Kohlen ähnlich gross. Am dritten und vierten Tage trifft dies ebenso wie beim Chloratgehalt nur noch bei NK I, NK II und KK V zu, während KK III sehr verminderten Hypochlorit- und Chloratgehalt aufweist.

Da infolge der gewählten Versuchsbedingungen sehr viel Hydroxyl durch das Diaphragma einwandern musste, so trat der Hypochloritsauerstoff nicht mehr ausschliesslich als freie unterchlorige Säure auf. Nur noch etwa $^3/_4$ des Hypochlorits lagen bei NK I, NK II und KK V als freie unterchlorige Säure vor. Bei KK III aber fand sich nicht nur keine freie unterchlorige Säure mehr, sondern die Anodenlauge war stets alkalisch. Es wurde nun zuerst angenommen, es liege ein Versuchsfehler vor, und deshalb wurde am dritten Versuchstage die Zelle von KK III mit der von NK II vertauscht, und die Untersuchung der Anodenlaugen geschah von jetzt ab nicht mehr, indem nach Beendigung der Elektrolyse und nach Auseinandernehmen der Zellen ein Teil der Laugen auf ihre Zusammensetzung untersucht wurde, sondern es wurden kurz vor dem Ende der Versuche je 50 ccm der Anodenlaugen aus den einzelnen Zellen herauspipettiert, um dann nach Abblasen des Chlors analysiert zu werden. Aber auch jetzt noch reagierte die Anodenlauge von KK III alkalisch; die Beobachtung war somit nicht auf einen Versuchsfehler zurückzuführen. Da aber trotz der alkalischen Reaktion immer Chlor aus der Zelle entwich, so müssen wir annehmen, dass in der Umgebung der Anode eine saure Schicht vorhanden war. Die Alkalität war von den einzelnen Tagen nicht übereinstimmend. Am ersten Tag waren 5 ccm = 10,7 ccm $^1/_{10}$ n. Säure; am zweiten Tag wurde die Reaktion nur qualitativ bestimmt; am dritten Tag waren 5 ccm = 4,2 ccm $^1/_{10}$ n. Säure; am vierten Tag = 24,2 ccm $^1/_{10}$ n.

Säure. Als Indikator diente Phenolphtaleïn; infolge einer Braunfärbung der Anodenlauge war der Farbenumschlag schwer zu erkennen.

Der Angriff auf die Kohlen macht sich dadurch bemerkbar, dass sich am Boden der Anodenzellen stets abgefallene Kohle ansammelte und die Oberfläche der Kohlen allmählich abgefressen wurde. An den Rändern ist der Angriff auf die Kohlen etwas stärker, weshalb sie nach und nach an Oberfläche verlieren. KK III, die ebenso wie in Versuch 30 weitaus am meisten an Gewicht verlor (siehe Tabelle am Schluss von Versuch 33), besass am Schluss nur noch etwa $^1/_3$ ihrer ursprünglichen Oberfläche; bei den übrigen Kohlen, die nicht so heftig angegriffen worden waren, war die Oberfläche sehr viel weniger vermindert. Da während der Elektrolyse das Niveau in den Anodenzellen stets sinkt und die Anoden dann nicht mehr so weit eintauchen wie ursprünglich, so zeigt sich der Angriff auf die Kohlen nach unten hin stärker. NK II war auffallenderweise unterhalb der Oberfläche der Anodenlauge querdurch besonders stark angegriffen worden, so dass sie nach dem vierten Versuchstage abbrach und nicht mehr weiter benutzt werden konnte. Als die Kohlen zum Schluss vor dem Wägen mit Wasser ausgelaugt wurden, färbten sie allgemein dieses tiefbraun.

Eine solche Braunfärbung hatte auch regelmässig die Anodenlauge von KK III angenommen. Bei KK V war die Lauge meist schwach braun, bei NK I und NK II farblos. Liess man aber die Laugen längere Zeit mit dem Abfall zusammen stehen, so färbten sie sich ebenfalls braun.

Die am vierten Versuchstage aufgestellte Bilanz über die Stromarbeit zeigt, wie bei NK I, NK II und KK V Chlorausbeute, sowie der Stromverlust durch den in der Anodenlauge verbleibenden aktiven Sauerstoff fast identisch sind. Bei KK III ist die Chlorausbeute um 3 %, der aktive Sauerstoff aber um 11 % geringer. Aus dieser Zusammenstellung sehen wir ferner, dass auch beim Diaphragmenprozess die Kohlensäure nicht alleiniges Oxydationsprodukt der Kohle ist (vergl. die Versuche 25 bis 29 ohne Diaphragma), sondern dass hier noch andere Produkte auftreten, die zweifellos in jenen braunfärbenden Verbindungen zu suchen sind. Die Kohlensäure bildet aber gleichfalls das Hauptprodukt bei der Oxydation.

c) Schluss dieses Abschnittes.

Als Ergebnis der bisherigen Versuche finden wir: Der Angriff der Kohlen bei der Chloralkali-Elektrolyse beruht im wesentlichen auf einer Oxydation. Nur ausnahmsweise findet bei einzelnen Kohlen eine teilweise Chlorierung statt, der aber für die Zerstörung der Kohle keine grössere Bedeutung zukommt. Das Hauptprodukt bei der Oxydation der Kohle ist Kohlensäure.

Neben dem Verlust durch verbrannte Kohle tritt noch ein Verlust durch unverändert abfallende Kohle auf, der bei einzelnen Kohlen einen erheblichen Umfang erreicht und den chemischen Verlust übertreffen kann.

Zwischen dem Verhalten der Kohlen bei der Alkalichlorid-Elektrolyse ohne Diaphragma und mit Diaphragma besteht im allgemeinen eine relative Uebereinstimmung, was auch zu erwarten ist, da sich ja diese beiden Prozesse nicht prinzipiell, sondern nur graduell unterscheiden. Diese Uebereinstimmung zeigt die aus den Versuchen 25, 27, 28, 29, 30, 33 zusammengestellte

Tabelle 10.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	KK III	KK V	KK IV
Prozent Angriff ohne Diaphragma bei 60°	24	41	27	37
Prozent Angriff mit Diaphragma, Zimmertemperatur	9	29	12	—
Gramm Kohlenverlust für 100 Amp.-Std., ohne Diaphragma, 60°	3,63	16,0	6,21	5,58
Gramm Kohlenverlust für 100 Amp.-Std., mit Diaphragma, Zimmertemperatur	2,45	18,8	3,72	—

2. Ueber die Art der die Kohle zerstörenden Vorgänge.

Um das Wesen der Chloralkali-Elektrolyse an Kohlenanoden völlig verstehen zu können, war es notwendig, nicht nur die Art und die Verschiedenheit des Angriffs der Kohlen festzustellen, sondern man musste auch näher eingehen auf die Art der die Kohle zerstörenden

Vorgänge, und es waren die Fragen zu beantworten: 1. Warum ist der bei der Elektrolyse auftretende Sauerstoff in verschiedenem Maasse befähigt, die Kohlen zu oxydieren, und steht die Angreifbarkeit der Kohlen bei der elektrolytischen Oxydation in Beziehung zu ihrer Angreifbarkeit bei der Chloridelektrolyse? 2. Wie kommt es, dass bei der Chloridelektrolyse an Kohlen überhaupt viel mehr Sauerstoff auftritt, als dies am Platin der Fall ist?

I. Ueber die elektrolytische Oxydation der Kohle.

Da wir bis jetzt nicht berechtigt sind, Kohlelonen anzunehmen, so ist die Art und Weise, in welcher die Oxydation des Kohlenstoffs an der Anode vor sich geht, theoretisch nicht recht zu erklären[1]). Man könnte vielleicht vermuten, dass die Kohle hierbei depolarisierend wirkt, d. h. dass die Entladung von Sauerstoff an Kohle, und zwar in Gestalt von CO_2 leichter als diejenige von O_2 an Platin vor sich geht. In Wirklichkeit ist davon aber keine Rede. Denn daraus würde folgen, dass bei steigendem Anodenpotential immer mehr Sauerstoff in freiem Zustande, immer weniger als CO_2 entweicht und dass gerade bei niedrigstem Anodenpotential relativ am meisten der Sauerstoff in CO_2 übergeht. Aber das Gegenteil trifft zu. Je höher das Anodenpotential, also je stärker positiv die Anode polarisiert ist, um so mehr von dem entwickelten Sauerstoff dient zur Oxydation der Kohle. Die Verbrennung der Kohle erfolgt also nicht leichter, sondern schwerer als die Abscheidung von O_2 aus neutraler Lösung. Jedenfalls besteht aber die Thatsache, dass Kohlenanoden in den verschiedensten Elektrolyten angegriffen werden, wobei nicht nur Oxydation, sondern auch eine mechanische Zerstörung der Kohlen stattfindet.

Diese elektrolytische Oxydation der Kohlen wurde schon von verschiedenen Forschern näher studiert.

So fanden Debray und Péchard[2]), dass bei der Oxydation von Kohlen in Schwefelsäure diese bisweilen so stark angegriffen wurden, dass der Sauerstoff nur noch den 20. Teil des gleichzeitig entwickelten Wasserstoffs betrug.

1) Siehe Haber, Techn. Elektrochemie S. 178.
2) Compt. rend. **105**, 27.

Bartoli und Papasogli, welche die Oxydationsprodukte der Kohlen näher untersuchten, fanden darunter einen Körper Mellogen, der in Wasser mit schwarzer Farbe löslich war, von Alkalien aufgenommen und durch verdünnte Säuren wieder gefällt wurde. An der Luft war er oxydabel zu Karbonsäuren des Benzols. In alkalischer Lösung erhielten sie wenig Mellogen und sofort die verschiedenen Karbonsäuren.

Coehn[1]) fand bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an Kohlenanoden im Anodengas 70% CO_2, 30% CO und etwa 1% O. Die Kathoden überzogen sich bei seinen Versuchen mit einem schwarzen Beschlag, den Coehn für Kohlehydrate, vielleicht auch für Kohle mit Krystallwasser anspricht. Ferner stellte Coehn fest, dass je nach der stärkeren oder schwächeren Konzentration der Schwefelsäure diese sich weniger oder mehr braun färbte.

Auf die Untersuchungen Zellners über das Verhalten von Kohlen in verschiedenen Elektrolyten habe ich früher hingewiesen.

Bei den von mir ausgeführten Versuchen war die Absicht, die früher in Chloridlösungen untersuchten Kohlen jetzt auch in Sauerstoff entwickelnden Elektrolyten zu prüfen, und, um über den Gang der Elektrolyse jederzeit Aufschluss zu erhalten, bediente ich mich ebenso wie bei der Chloridelektrolyse der gasanalytischen Verfolgung des Prozesses.

Als Elektrolyten verwendete ich Schwefelsäure und Natronlauge, da bei diesen keine komplizierten Entladungsvorgänge sich abspielen.

Ehe ich diese Versuche beschreibe, möchte ich noch der Natur des in den Anodenkohlen vorliegenden Kohlenstoffs Erwähnung thun, da ja die Vermutung naheliegt, dass auch die verschiedene Natur des Kohlenmaterials für ihr Verhalten maassgebend sei.

a) Ueber die Natur der Kohlen in den Anodenkohlen[2]).

Von den drei Hauptmodifikationen des Kohlenstoffs: Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff ist in seinen Eigenschaften am

1) Zeitschrift für Elektrochemie **2**, 542; **2**, 616; **3**, 424.
2) Berthelot, Annal. de Chim. et de Phys. **1870**, 4e sér. XIX, 329; Luzi, Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **1891**, 4085; **1892**, 1378; **1893**, 890; Moissan, Der elektrische Ofen, übersetzt von Zettel, **1897**, 48.



schärfsten ausgeprägt der Diamant, der sich leicht von den anderen Modifikationen unterscheiden lässt. Weniger ausgeprägt sind die beiden anderen Modifikationen, und solange als charakteristisch für den Graphit nur die Eigenschaft galt, auf Papier einen schwarzen Strich zu geben, war eine sichere Unterscheidung von Graphit und amorpher Kohle nicht möglich. Erst Berthelot gelang es, den Graphit scharf zu charakterisieren durch seine Eigenschaft, bei der Oxydation gelbliche Krystalle von Graphitoxyd zu geben. Diese Reaktion unterscheidet den Graphit ebenso wie seine von Luzi erkannte Abart, den Graphitit, scharf vom amorphen Kohlenstoff. Dieser geht nämlich bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat nicht in Graphitoxyd über, sondern giebt dabei neben Kohlensäure braune, in Wasser, zumal bei Gegenwart von Alkali, lösliche Stoffe, dieselben Körper, welche Bartoli und Papasogli bei der elektrolytischen Oxydation von Anodenkohlen beobachteten.

Ferner hat auch schon Berthelot festgestellt, dass die Widerstandsfähigkeit der Kohlen gegen Oxydation mit der Temperatur bei ihrer Herstellung wächst, dass es aber selbst durch Erhitzen bei Weissglut nicht gelingt, amorphe Kohle in Graphit überzuführen. Erst durch die Hitze des elektrischen Bogens wird diese Umwandlung möglich, und sie wird begünstigt z. B. durch die Anwesenheit von Chlor, Bor, Schwefel. Auch Oxyde haben nach Borchers und Acheson diese Wirkung.

In den Kohlenanoden haben wir somit, soweit sie nicht im elektrischen Bogen hergestellt sind, ausnahmslos amorphen Kohlenstoff vor uns, wovon ich mich bei meinen Kohlen durch besondere Versuche noch ausdrücklich überzeugte, und es stand zu erwarten, dass sich bei dem verschiedenartigen, von mir untersuchten Material je nach der verwendeten Herstellungstemperatur auch Unterschiede in der Oxydationsfähigkeit herausstellen würden.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

NEUERUNGEN IN DER ALKALI- UND CHLOR-INDUSTRIE. IV.

Chlor und Alkalimetall. Ein **elektrolytischer Apparat** zur Alkalimetallgewinnung von Becker ist bereits bekannt geworden [1]). Es sei hier noch bemerkt, dass Becker geschmolzene Mischungen des betreffenden Karbonates mit anderen Salzen der Alkalien oder Erdalkalien elektrolysiert. In der Affinerie Electro-Métallurgique de Bellegarde sur Valserine sind zwei Beckersche Apparate mit einem Stromverbrauche von 500 und 1000 Amp. für Natriumdarstellung in Betrieb.

In einem Zusatzpatente [2]) zu seinem bereits früher [3]) mitgeteilten **Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse** kehrt Acker bei der Elektrolyse von geschmolzenen Chloralkalien mit einer flüssigen Blei- u. s. w. Kathode zu der rein mechanischen Bewegung des Kathodenmateriales zurück. Es wird erinnerlich

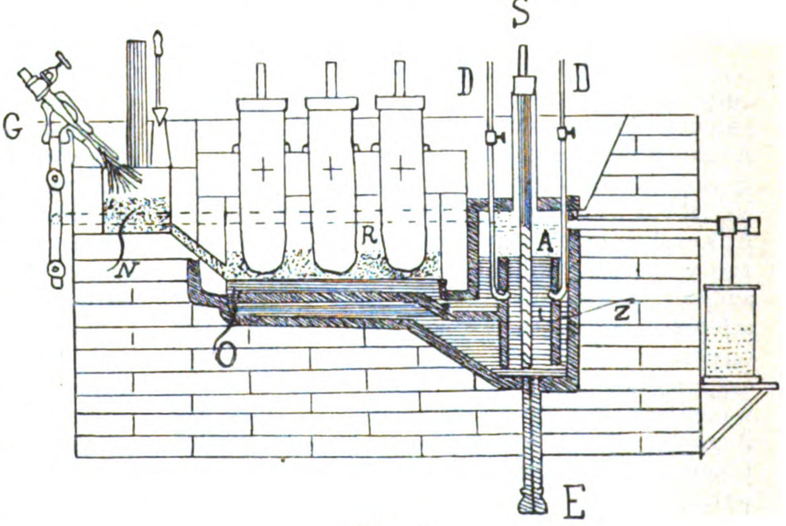


Fig. 374.

sein, dass Acker das mit Natrium beladene Kathodenmetall durch die saugende Wirkung eines Dampfstrahles aus dem Elektrolysiergehäuse in einen erhöht angebrachten Behälter trieb. Auf dem Wege nach dort wurde ihm durch die Zersetzung des Wasserdampfes der grösste Teil des Natriums entzogen, und die verarmte Legierung floss

1) D. R.-P. Nr. 104955 vom 21. Jan. 1899; Amerikan. Patent Nr. 663719; Engl. Patent Nr. 11678 von 1899. Diese Zeitschrift 6, 296. L'Industrie Electro-chimique 5, 21. An dieser Stelle ist auch eine Methode der Lithiumdarstellung beschrieben.

2) D. R.-P. Nr. 119361 vom 22. August 1899.

3) Diese Zeitschrift 7, 777.

dann zur Kathode zurück. Acker verzichtet jetzt, wohl aus den Gründen, die bei Gelegenheit des vorangegangenen Referats angeführt worden sind, ganz oder zum grössten Teile auf die aspirierende und bewegende Wirkung des Wasserdampfes, dem allein die Oxydation des Alkalimetalles überlassen bleibt, während die Bewegung der flüssigen Legierung selbst durch einen nach Art der archimedischen Schraube gebauten Cirkulationsmechanismus *S* (Fig. 374) hervorgerufen wird. Der Apparat, dessen sonstige Einzelheiten schon erläutert worden sind, ist hier nochmals im Querschnitt skizziert, da ihm Acker diesmal die bereits früher besprochene Vorrichtung beigegeben hat, mit deren Hilfe die Verbrennungswärme des bei der Reaktion gewonnenen Wasserstoffes zum Vorschmelzen frischer Beschickung in einem Nebenofen *N* ausgenutzt wird. *E* ist eine Entleerungsschraube, durch *D*, *D* strömt Dampf in den Zerlegungsraum *Z* ein. Durch das Rohr *R* wird der oberhalb der Alkalischicht *A* abgefangene Wasserstoff dem Gebläsebrenner *G* zugeführt. Die Abdichtung des Ofeninnern gegen die Atmosphäre erfolgt durch Aufgiessen von geschmolzenem und später wieder erstarrendem Kochsalz auf die ganze Deckelfläche des Apparates. „Der Inhalt des Ofens muss in flüssigem, geschmolzenem Zustande erhalten werden. Die hierzu erforderliche Hitze wird zweckmässig durch eine passende Intensität des elektrischen Stromes erzeugt, wodurch die Anwendung einer grösseren elektromotorischen Kraft notwendig wird, als der blossen Zersetzung des geschmolzenen Salzes entspricht."

Neuerdings giebt auch Kershaw (Electrician 1901, **48**, 21) eine Beschreibung der Ackerschen Patente. Wir wollen aus dem Aufsatze folgende Angaben herausgreifen: Die in Gavet-Clavaux errichteten Alkaliwerke, die seit 1897 nach dem Verfahren von Hulin, einem der Vorläufer des Acker-Prozesses, arbeiteten (diese Zeitschrift **5**, 126 und 569) wurden auf Grund finanzieller und anderer Schwierigkeiten im Jahre 1900 geschlossen. — Kershaw geht dann auf die von uns an dem Ackerschen Verfahren geübte Kritik ein und glaubt, dass es doch gelingen werde, wasserfreies Natron zu erzeugen, wenn man den Aspirator richtig konstruiere und hochgespannten Dampf zur Bewegung des Kathodenmetalles verwende, so dass kein überschüssiger Dampf zu dem bereits gebildeten Alkali gelange. In der That habe ihm Acker im Mai des Jahres bestätigt, dass es gelungen sei, wasserfreies Natron (79% Liverpool test) ohne Verdampfungsmanöver mit seinem Apparate darzustellen. Es werde auch vermutlich bei richtiger Dimensionierung des Zersetzungsgefässes gelingen, eine so ruhige Oberfläche des Metalles unter der Alkalischicht zu erhalten, dass nur Alkali ohne Beimengung von Metalltropfen aus dem Apparate abfliesst. — Die amerikanische Acker-Gesellschaft ist 1899 mit 20 Millionen Mark Kapital begründet worden, hat die Fabrikation am Niagara 1901 aufgenommen und soll angeblich mit einem Energieverbrauch von 2400 KW. arbeiten.

V.

Amalgamzerlegung. Zum Zwecke rascherer Zersetzung und damit Hand in Hand gehender Quecksilberersparnis entstand nach der Einführung des Quecksilberverfahrens der Wunsch, dem gewonnenen Alkalimetall-Amalgam in Berührung mit Wasser eine möglichst grosse Oberfläche zu geben. Zur Lösung dieser relativ einfachen Aufgabe sind mehrere Vorschläge gemacht worden. Sinding-Larsen[1]), der auch schon eine Centrifuge als Amalgamwäscher verwandte[2]), Störmer[3]), die Chemische Fabrik Elektron[4]), Müller[5]) u. a. haben Apparate für den gleichen Zweck gebaut. Die im folgenden beschriebenen Apparate bieten demgemäss nichts wesentlich Neues; sie kollidieren überdies durch Verwendung eiserner Kathoden mit dem bekannten Kellnerschen Verfahren.

Kynaston, **Apparat zur Gewinnung von Alkali, Elektrizität[6]) und Wasserstoff aus Alkalimetall-Amalgam[7])**, lässt das durch *A* zufliessende Amalgam in einer Art Plattenturm (Fig. 375) in sehr dünnen Schichten auf flachen Ueberlauftellern *T* derart sich ausbreiten, dass es dem, den Turm erfüllenden, durch *W* zufliessenden Wasser eine möglichst grosse Oberfläche darbietet. Die einzelnen Quecksilberflächen werden leitend miteinander und mit einer Eisenkathode *K* verbunden; der den Schliessungskreis durchfliessende Strom soll nutzbar gemacht werden.

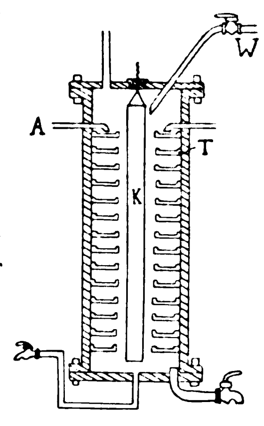


Fig. 375.

Thompson (Litzelmann und Tailfer), **Verbesserungen an Apparaten und Verfahren für die Zersetzung von Alkalimetall- und**

1) Jahrbuch der Elektrochemie **3**, 273; D. R.-P. Nr. 89254.
2) Elektrochemische Zeitschrift **4**, 41; D. R.-P. Nr. 90964.
3) Jahrbuch **5**, 406, D. R.-P. Nr. 96386.
4) Ebenda, D. R.-P. Nr. 99958.
5) Diese Zeitschrift **7**, 408; D. R.-P. Nr. 113603.
6) Das ist schon Kellner patentiert. Engl. Patent Nr. 13722 von 1893; Jahrbuch **1**, 222.
7) Amerikan. Patent Nr. 666387.

anderen Amalgamen[1]), schleudert das Amalgam durch eine Centrifuge T (Fig. 376), deren Kranz bei p, p mit feinen Löchern perforiert ist, gegen die Eisenwandung E des mit einem Dampfmantel D versehenen Zersetzungsgefässes, an der es sich durch die Gewalt des Anpralles in äusserst feine Tröpfchen verteilt. Diese bieten dem Wasser eine sehr grosse, die Zersetzung beschleunigende Oberfläche dar. Eine aus isolierendem Material H verfertigte Platte verhindert das Auftreffen der Quecksilbertröpfchen auf die, isoliert von der Gefässwandung angebrachte Eisenplatte K. Das unter K wieder zusammenfliessende, bereits stark verarmte Amalgam soll jetzt dort gegenüber der als Kathode dienenden Platte K durch eine äussere elektromotorische Kraft anodisch polarisiert werden, wobei das noch vorhandene Alkalimetall bis auf einen kleinen Rest abgegeben wird. — Der

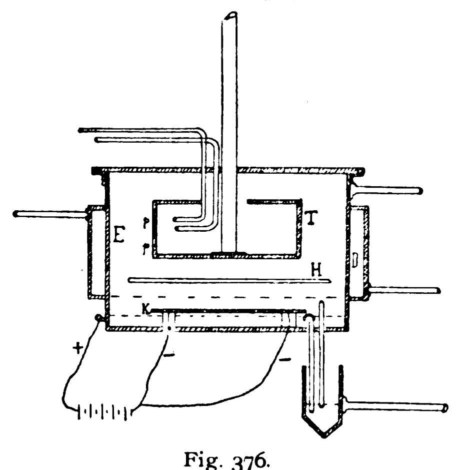


Fig. 376.

wesentliche Vorzug der Kellnerschen Arbeitsweise, das Amalgam als Elektrode eines Primärelements der Zerlegung zugänglich zu machen, ist also dem Verfasser nicht verständlich geworden. Es mag richtig sein, dass, wie Thompson betont, durch sein Verfahren viel Quecksilber gespart wird, da die Amalgamzerlegung eine sehr rapide ist. Aber die Superposition einer äusseren elektromotorischen Kraft führt durch das Auftreten einer Oxydhaut unweigerlich zu Quecksilberverlusten, die viel schwerer ins Gewicht fallen, als die anfängliche Materialersparnis.

VI.

Verschiedenes. Eine neue aussichtsreiche Verwendung des elektrischen Stromes beschreibt Vis in einem die elektrolytische **Reinigung von Salzsoole** betreffenden Patente[2]). Er elektrolysiert mit einem Strome von relativ kurzer Dauer Salzsoole nur so lange, bis die zur gänzlichen Umsetzung der gelösten Magnesium- und Calciumsalze ausreichende oder in geringem Maasse überschüssige Menge Aetznatron gebildet ist. Die während der Elektrolyse ausfallenden Hydroxyde lässt man absitzen, entfernt sie durch Filterpressen und kann sie dann auf Magnesiumsalz verarbeiten. Die während des Absitzens etwa in Lösung gegangenen Spuren von Kalk werden durch eine zur Bikarbonatbildung nicht ausreichende Menge Kohlensäure niedergeschlagen. Da der aus den gemischten Hydroxyden bestehende Schlamm nicht immer leicht filtrierbar ist, so empfiehlt es sich unter Umständen, die Saturation vor dem Filtrieren unmittelbar nach der Stromunterbrechung vorzunehmen. Die Filtrierfähigkeit des so gewonnenen Karbonatgemisches ist eine gute. Geboten ist dieses Vorgehen dann, wenn der Magnesiumgehalt der Soole nur gering und ein solcher erwünscht ist. In diesem Falle elektrolysiert man nur bis zur Bildung derjenigen Natronmenge, welche zur Umsetzung der vorhandenen Kalksalze erforderlich ist. Beispiel: Ein Kubikmeter Schweizerhaller Salzsoole wird durch einen Strom von 230 Amp. bei 2,4 Volt Badspannung etwa zehn Stunden[1]) lang elektrolysiert. Dann leitet man die nötige Menge Kohlensäure ein, lässt absitzen, filtriert und engt ein. — Vis hat auch eine Soolereinigung mit Glaubersalz und Soda und die dazu gehörige Apparatur patentiert. Dieses rein chemische Verfahren ist in der Saline Schweizerhalle bei Basel und in einer Saline in Nancy im Betriebe (engl. Patent Nr. 16738 von 1899).

Ein sehr merkwürdiges **Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes** rührt von Schollmeyer[2]) her. Es ist bekannt, dass mit Salpetersäure behandelte Kohle die Eigenschaft annimmt, von ätzenden (oder kohlensauren) Alkalien gelöst zu werden[3]). Schollmeyer hat nun bei der Elektrolyse derartiger Lösungen anodisch Kohlensäure erhalten, das Endprodukt ist also ein Karbonat. Um Kohle von der erforderlichen Lösungsfähigkeit darzustellen, werden Kohleelektroden oder gepulverte Kohle, am besten auf heissem Wege, einer andauernden Wirkung von rauchender Salpetersäure ausgesetzt und danach durch Auswässern von jeder Spur Säure befreit. Die so präparierte Kohle löst sich in Aetzalkalien mit brauner Farbe. Statt diese Lösung zu oxydieren, kann man auch die vorbehandelte Kohle direkt als Anode in einer Aetzalkalilösung oder als Kathode bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen verwenden.

1) Engl. Patent Nr. 10925 von 1900.
2) Amerikan. Patent Nr. 642023.

1) Es entstehen also rund 4 kg $NaOH$.
2) D. R.-P. Nr. 121931, vom 3. 3. 00.
3) Vergl. z. B. Wenghöfer, Lehrbuch der Chemie 1884, **1**, 176.

In diesem Falle gehen die Kathoden mit der fortschreitenden Bildung von Aetznatron unter Dunkelfärbung der Lauge in Lösung. Die Lösung wird sodann anodisch oxydiert. Durch Calcinieren wird das zuerst braun gefärbte Produkt weiss. — Bei der Oxydation von Kohle mit Salpetersäure entsteht u. a. Mellithsäure, und zwar, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, in relativ guter Ausbeute. Bunge[1]) hat nachgewiesen, dass bei der elektrolytischen Oxydation dieser nur Kohlensäure neben sehr wenig Kohlenoxyd gebildet wird.

Der Verfasser teilt uns auf eine Anfrage mit, dass, eine billige Betriebskraft vorausgesetzt, nach seiner Ansicht die technische Darstellung zwar nicht des Natrium-, wohl aber des Kaliumkarbonates vollkommen im Bereiche der Möglichkeit liege. Im übrigen bestehe ein gewisser Zusammenhang zwischen dem beschriebenen Verfahren und seiner bekannten Zuckersaftreinigung[2]). — Eine wesentliche Rolle spielt natürlich die Kostenfrage bezüglich der Salpetersäure. Man darf auch wohl Beziehungen zwischen diesem Patente und den Bestrebungen vermuten, welche die technische Erzeugung von salpetriger Säure aus Luft bezwecken.

Zwischen dem Aussiger Verein und dem Salzbergwerk Neu-Stassfurt ist, wie die Tageszeitungen melden, in letzter Zeit eine Vereinbarung getroffen worden, welche die gemeinsame Ausbeutung elektrolytischer Verfahren in Oesterreich bezweckt. Im Hinblick auf die über das Aussiger Glockenverfahren vor kurzem gebrachten Mitteilungen wird das dem Salzbergwerk Neu-Stassfurt patentierte, wenn auch rein chemische **Verfahren zur Gewinnung gereinigten Kalihydrates aus einer chlorkaliumhaltigen Kalihydratlösung** interessieren, wie sie bei der elektrolytischen Fabrikation dieser gewonnen wird (D. R.-P. Nr. 117748 vom 4. 2. 00). Dampft man eine solche Lösung ein, so scheidet sich Chlorkalium unlöslich aus, und in der konzentrierten Lauge von 50 % bleiben noch 0,55 % Chlorkalium bei 15 bis 20° gelöst. Ein höherer Reinheitsgrad ist, auch bei weiterer Konzentration, durch fraktionierte Krystallisation weder bei den gewöhnlichen Temperaturen, noch bei 0° erreichbar. Dagegen führt das entgegengesetzte Krystallisationsverfahren zum Ziele, indem man nämlich das Kalihydrat bei höheren Temperaturen unlöslich ausscheidet. Zu dem Zwecke wird eine etwa 50 % KOH enthaltende Lauge mit 0,55 % KCl-Gehalt so weit eingedampft, bis die Krystallisation von Kali in der Wärme beginnt. Dann schleudert man die Krystalle bei Temperaturen zwischen 35 und 60° C. ab. Erst unter 35° findet eine starke Chlorkaliumausscheidung statt. Man gewinnt so ein Produkt, das 70 % KOH und 0,073 % KCl, also auf 100 Teile KOH nur 0,104 Teile KCl enthält, und welches bisher nur auf dem Wege der Alkoholreinigung zugänglich war. —y.

Etwas absonderlich in seinen Ausführungen ist das D. R.-P. Nr. 120687 von Justin Wunder in Nürnberg[1]), **Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen, bezw. von Alkalisilikat neben Chlor oder Chlorschwefelverbindungen u. s. w.** Der Erfinder nimmt zwei Kohlestäbe, die er horizontal befestigt, so dass ihre Längsaxen in derselben geraden Linie liegen. Zwischen den Enden, welche einander zugekehrt sind, schaltet er ein Kohlestäbchen von 3 bis 7 mm Durchmesser und häuft die Masse, welche er elektrolysieren will, rings herum. Das Ganze befindet sich in einem passenden Hohlraum, stellt also, um es kurz zu sagen, einen Kurzschlussofen von der Form dar, wie ihn Borchers angegeben hat. Die Mischung, welche elektrolysiert werden soll, besteht im einfachsten Falle aus Kochsalz und Eisenoxyd. 80 g dieses Gemisches werden in einem Oefchen dieser Art verwendet, das Elektroden von 16 qcm Querschnitt hat. Die Spannung beträgt 12 bis 25 Volt, die Stromstärke 15 bis 20 Amp. Der Versuch dauert 40 Minuten. Für 49 qcm Kohlequerschnitt werden 22 Amp., 24 bis 30 Volt und 800 g Mischung benutzt. Der Versuch dauert alsdann drei Stunden. Zu Anfang besteht Kurzschluss, demzufolge nicht Elektrolyse, sondern nur Erhitzung und Erweichung der Masse, dann brennt das dünne Kohlestäbchen durch, und die geschmolzene Masse übernimmt den Stromtransport. An der Anode entsteht Chlor, an der Kathode Eisen, wie nicht anders zu erwarten. Schematisch ist die Umsatzgleichung die folgende:

$$6\,\underset{\text{entladen als Gas}}{Na\,\underset{\downarrow}{Cl}} + \underset{\text{entladen als Metall}}{\underset{\downarrow}{Fe_2}}\,O_3 + 3\,Fe_2\,O_3 = 6\,Na\,Fe\,O_2$$

(Natriumferrit). Der Erfinder verwendet der besseren Leitfähigkeit wegen etwas mehr als die formelmässige Kochsalzmenge. Er giebt an, dass beim Fortgang der Elektrolyse die Temperatur langsam bis zur sichtbaren Glut steigt, wobei zugleich die Spannung zunimmt und die Stromstärke sinkt. Eigentliche Schmelzung findet nicht statt. Das Ferrit diffundiert also nicht zur Anode, und die Chlorentwicklung wird nicht durch eine alkalische Reaktion der Masse an der Anode unmöglich. Laugt man nach Versuchsschluss mit Wasser aus, so erhält man durch Hydrolyse des Ferrites eine Aetznatron-

1) Journal der russ. chem. Ges. **12**, 421.
2) Jahrbuch der Elektrochemie **7**, 501.

1) Vom 18. Mai 1897.



lösung, die auf festes Aetznatron verarbeitet werden kann.

Dieser einfache Sachverhalt, der aus der Patentschrift etwas schwierig herauszuschälen ist, kennzeichnet das Ganze als einen Laboratoriumsversuch, der ein weitergehendes Interesse schwerlich finden wird.

Statt des Eisenoxydes will der Erfinder auch Mangan-, Nickel- oder Kobaltoxyd benutzen. Eine besondere Variante stellt der Zusatz von wasserfreiem Glaubersalz dar. Der Erfinder giebt für diesen Fall die folgende Umsatzgleichung:

$$6\,NaCl + Na_2SO_4 + 4\,Fe_2O_3 = \underbrace{4\,Na_2O, Fe_2O_3}_{\text{Kathode}} \underbrace{+ 5\,Cl + {}^1/_2\,S_2Cl_2}_{\text{Anode.}}$$

Ein Reaktionsmechanismus dieser Art ist nach dem Faradayschen Gesetz ausgeschlossen, da die Entstehung von $4\,Na_2O$ unter Verbrauch von $8\,F(+)$ erfolgt, während aus der Schmelze auf keine Weise durch $8\,F(-)$ die Anodenprodukte $5\,Cl + {}^1/_2\,S_2Cl_2$ erhalten werden können, es sei denn, dass an der Kathode die Reaktion

$$Na_2SO_4 + 8\,Na^{\cdot} + 8\,F(-) = Na_2S + 4\,Na_2O$$

zunächst Schwefelnatrium liefert, welches zur Anode gelangt und dort unter Bildung von Schwefel zerlegt wird. Der Schwefel vermag in diesem Falle freilich mit entstehendem Chlor das Chlorür zu geben. Aber wenn das Schwefelnatrium zur Anode gelangt, so wird das Aetznatron desselben nicht frei bleiben, womit dann die Möglichkeit der Chlorentbindung und der Versuch selbst zu Ende ist. Es wäre naheliegend zu denken, dass Sulfid durch Lokalaktion der Kohle auf das Glaubersalz entsteht. Aber der Erfinder hebt hervor, dass er die Temperatur nicht so hoch steigen lässt, dass diese Reaktion eintreten kann.

Man sieht, dass der Erfinder sich über die verschiedene Natur der Anoden- und Kathodenvorgänge nicht klar ist, und so kann man seinen weiteren Angaben, denen zufolge er in gleicher Weise die chemischen Umsetzungen

$$6\,NaCl + Na_2SO_4 + 4\,SiO_2 = 4\,Na_2SiO_3 + 5\,Cl + {}^1/_2\,S_2Cl_2$$

$$6\,NaCl + CaSO_4 + 4\,SiO_2 = 3\,Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + 5\,Cl + {}^1/_2\,S_2Cl_2$$

$$2\,NaCl + CaSO_4 + 2\,SiO_2 = Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + SO_2 + Cl_2$$

durch Elektrolyse realisieren will, eine ernstliche Wichtigkeit nicht beilegen.

Die Patentansprüche lauten:

Die elektrolytische Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen, bezw. von Alkalisilikat neben Chlor oder Chlorschwefelverbindungen oder schwefliger Säure und Chlor, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen der Alkalimetallchloride mit Eisenoxyd, Manganoxyden, Kobaltoxyd, Nickeloxyd ohne oder mit Zusatz von Sulfaten oder Mischungen der Alkalimetallchloride mit Kieselerde und einem Sulfate bei der Schmelztemperatur der Alkalimetallchloride einem elektrischen Strome ausgesetzt werden, dessen Stärke zur Zersetzung der Alkalimetallchloride in Alkalimetall und Chlor unzureichend ist. — r.

ALLGEMEINE ELEKTROCHEMIE.

Electrochemical action by Ch. J. Reed. Journ. Franklin Institute Mai-Juni 1901. Separat-Abzug, 50 S. Die Abhandlung hat die Absicht, die allgemeinen Grundgesetze elektrochemischer Vorgänge möglichst frei von Hypothesen darzulegen. Es werden dementsprechend die geläufigen und anschaulichen Begriffe der Ionen, der Lösungstension, des osmotischen Druckes vorsichtig vermieden und teilweise neue Worte, wie Elektrogen und Elektrothan gebildet, womit Substanzen bezeichnet werden, die unter Erzeugung oder „Tötung" von elektrischer Energie in Reaktion treten. Es wird u. a. ein recht gezwungen erscheinender Unterschied zwischen elektrochemischen und thermochemischen Reaktionen konstruiert, der in Wirklichkeit nicht anders formuliert werden kann, als dass Reaktionen, die nach aussen verwertbare elektrische Energie abgeben, elektrochemisch heissen, während sie thermochemisch heissen, wenn die reagierenden Stoffe (zu chemischem Kurzschluss) gemischt werden, ohne die freiwerdende Energie in elektrischer Form nach aussen zu geben. Man sieht, dass hier ein Wesensunterschied der Reaktionen nur künstlich konstruiert wird.

Was die Darlegung der elektrochemischen Gesetze betrifft, so sind sie, von Einzelheiten abgesehen, fehlerfrei, doch nach Meinung des Referenten pädagogisch völlig zu verwerfen. Denn als schemenhaftes Postulat erscheint hier natürlich alles, was auf Grund der anschaulichen Begriffe der Ionentheorie logisch greifbare Folgerungen sind. Der Referent kann sich bei solcher Art wissenschaftlicher Darstellung des Verdachtes nie erwehren, dass der Autor Schritt für Schritt mit Hilfe der Krücken der vielgeschmähten Theorieen gewandelt ist, hinterher aber die Krücken versteckt, und dann sich und anderen vorreden möchte, dass er dieselben nicht brauche.

Allerdings soll dem Autor die Anerkennung nicht vorenthalten werden, dass er, mit oder ohne Krücken, seinen Weg richtig zu finden gewusst hat. R. A



Leitfähigkeit von Chloranil- und Bromanilsäure. C. Fiorini. Gaz. chim. **1**, Heft 33 bis 39 (1901); Zeitschr. f. phys. Chemie **38**, 504.

Chloranilsäure $\begin{cases} V = 192, & \mu_v = 369{,}09, & \alpha = 0{,}525, \\ V = 6144, & \mu_v = 555{,}65, & \alpha = 0{,}736. \end{cases}$

Bromanilsäure $\begin{cases} V = 192, & \mu_v = 493{,}51, & \alpha = 0{,}566, \\ V = 6144, & \mu_v = 746{,}93, & \alpha = 0{,}857. \end{cases}$

Die undissociierten Moleküle scheinen stärker zu färben als die Ionen, da mit der Verdünnung die Färbung sehr stark abnimmt. H. D.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 5. September 1901:

Whitlock, Richmond, Virginia, V. St. A., Verfahren zur völligen Abscheidung des Schwefels aus Schwefelerzen in freiem Zustande. W. 16360 vom 2. 6. 00. Kl. 40a.

Sedlaczek, Klembowka, Russland, Verfahren zum Abzug des Diffusionssaftes. S. 14753 vom 20. 3. 01. Kl. 89c.

Am 9. September 1901:

Dr. Uebel, Stolberg II bei Aachen, Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure. C. 8882 vom 10. 3. 00. Kl. 12i.

Am 19. September 1901:

Fogelberg, Jordberga, Schweden, Apparat zur Trennung von Flüssigkeiten nach Qualität und Konzentration. F. 13730 vom 23. 1. 01. Kl. 12d.

Buck & Them, Dinglingen, Acetylenentwickler mit Carbidbespülung. B. 28830 vom 14. 3. 01. Kl. 26b.

Bergreen, Roitzsch bei Bitterfeld, Verfahren und Vorrichtung zur Abscheidung von Krystallen aus der Mutterlauge, z. B. von Zucker, und zum Wachsenlassen bereits vorhandener Krystalle; Zus. z. Patent 110329. B. 29237 vom 10. 5. 01. Kl. 89f.

Leconte & Co., Electro-Sucriere, Paris, Verfahren zur Herstellung von Stärke, besonders Reisstärke, mittels Alkalilaugen und des elektrischen Stromes. L. 15163 vom 7. 2. 01. Kl. 89k.

Am 23. September 1901:

A.-G. für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Phosphoroxychlorid. A. 8140 vom 11. 6. 01. Kl. 12i.

Dr. Ruff, Berlin, Verfahren zur Darstellung von Chloriden des Schwefels. R. 15302 vom 23. 3. 01. Kl. 12i.

Am 26. September 1901:

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung eines Indigo-Reduktionsproduktes und von Indigoküpen. F. 13775 vom 2. 2. 01. Kl. 8k.

Verein für chemische Industrie, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Anhydriden und Chloriden der Fettsäuren. V. 4084 vom 24. 11. 00. Kl. 12c.

Dr. Gahl, Hagen i. W., Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden. G. 15110 vom 5. 12. 00. Kl. 21b.

Swirsky, Warschau, Elektrische Sammler mit zweizelligem, aus Metall bestehendem Sammlergefäss, dessen Seitenwände und Zwischenwand als Masseträger verwendet werden. S. 13502 vom 29. 3. 00. Kl. 21b.

Dr. Zühl & Eisemann, Berlin, Verfahren zur Herstellung celluloïdartiger Massen. Z. 3227 vom 20. 3. 01. Kl. 39b.

de Chasseloup-Laubat, Paris, Zündverfahren für mehrcylindrige, mit Taktverschiebung arbeitende Explosionskraftmaschinen. C. 9577 vom 21. 1. 01. Kl. 46c.

Hall, Birmingham, Elektrischer Zünder für Explosionskraftmaschinen. H. 24909 vom 17. 11. 00. Kl. 46c.

Am 30. September 1901:

Dr. Wehnelt, Charlottenburg, Elektrolytischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 120340. W. 17431 vom 19. 3. 01. Kl. 21g.

Am 3. Oktober 1901:

Steffen, Wien, Verfahren zur Erzeugung von Dampf aus nicht siedender, unter höherem Druck stehender Flüssigkeit; Zus. z. Anm. St. 6492. St. 6503 vom 21. 7. 00. Kl. 13g.

Am 7. Oktober 1901:

Dr. Frank, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumoxyd. F. 13665 vom 5. 1. 01. Kl. 12m.

Bainville, Nanterre, Sammlerelektrode, welche aus senkrechten, am oberen Ende an einem gemeinsamen Quersteg befestigten Stäben mit massivem Kern und von diesen strahlenförmig ausgehenden Längslamellen besteht. B. 29117 vom 25. 4. 01. Kl. 21b.

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. R. 14521 vom 30. 7. 00. Kl. 40a.

— — Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. R. 14522 vom 30. 7. 00. Kl. 40a.

Tossizza, Paris, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. T. 7401 vom 2. 3. 01. Kl. 40a.

Longuemare, Paris, Carburiervorrichtung für Benzin-, Petroleum-, Alkohol- und dergl. Kraftmaschinen. L. 15314 vom 21. 3. 01. Kl. 46c.

Am 10. Oktober 1901:

A.-G. für Zink-Industrie vorm. Grillo, Oberhausen, und Dr. Schröder, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung poröser Kontaktmassen für katalytische Prozesse. A. 7932 vom 1. 4. 01. Kl. 12g.

Jaubert, Paris, Verfahren zur Darstellung der Erdalkali-Superoxydhydrate. J. 6072 vom 6. 2. 01. Kl. 12i.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von dreifach gewässertem, reaktionsfähigem Magnesiumcarbonat. S. 14686 vom 6. 3. 01. Kl. 12m.

Matthews, Kings Heath, Worcester, und Davies, Selly Park, Worcester, Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Metallabfällen und dergl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. M. 19508 vom 30. 3. 01. Kl. 40a.



Am 14. Oktober 1901:

Rousseau, Paris, Schmelzofen. R. 15013 vom 13. 6. 00. Kl. 31 a.

Krauss & Dr. Pfaff, Riga, Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. K. 21456 vom 12. 6. 00. Kl. 49i.

Am 17. Oktober 1901:

de Haën, Hannover-List, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid nach dem Kontaktverfahren. H. 23753 vom 22. 3. 00. Kl. 12i.

Jaubert, Paris, Verfahren zur Darstellung der Superoxyde der Erdalkali- und Erdmetalle. J. 5907 vom 3. 10. 00. Kl. 12i.

Bradley, New York, und Jacobs, Essex, New Jersey, Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden. B. 26835 vom 23. 4. 00. Kl. 12k.

Martin, Paris, Vorrichtung zur Ueberführung von salpetersaurem Baryum in ein zur Fabrikation von Baryumdioxyd geeignetes Baryumoxyd. M. 19057 vom 29. 12. 00. Kl 12m.

Ross, Aston, Acetylenerzeuger mit Carbideinwurf. R. 14902 vom 4. 12. 00. Kl. 26b.

Am 21. Oktober 1901:

Hermits & Cooper, Paris, Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. H. 25135 vom 31. 12. 00. Kl. 21b.

Ammundsen, Kopenhagen, Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Firnis. A. 7559 vom 27. 11. 00. Kl. 22h.

Atkins, Tottenham, Apparat zum Entwickeln von Acetylen aus pulverigen Mischungen. A. 8058 vom 27. 6. 00. Kl. 26b.

Reimling, Frankfurt a. M., Carbid-Beschickungsvorrichtung für Acetylenentwickler. R. 15023 vom 7. 1. 01. Kl. 26b.

Am 24. Oktober 1901:

d'Orlowsky & de Vulitsch, Paris, Verfahren und Apparat zur Darstellung von Carbid. O. 3544 vom 19. 12. 00. Kl. 12i.

Combes, Paris, Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff, event. unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefelkohlenstoff. C. 9989 vom 6. 7. 01. Kl. 12c.

Praetorius, Breslau, Verfahren zum Mischen zweier Brennstoffe von verschiedenem spezifischen Gewicht. P. 12708 vom 28. 8. 00. Kl. 46c.

Schosstag, Berlin, Verfahren zur Reinigung von Strontianzuckermaische. Sch. 16897 vom 15. 2. 01. Kl. 89h.

Am 28. Oktober 1901:

Jasset & Cinqualbre, Paris, Verfahren zum Vernickeln von Metallgegenständen durch Anreiben. J. 6021 vom 29. 12. 00. Kl. 48a.

Köke, Wien, Verfahren zur Herstellung gleichmässiger galvanischer Niederschläge und Vermeidung der Knospenbildung. K. 19929 vom 1. 8. 00. Kl. 48a.

Am 31. Oktober 1901:

V. Michalowski, Krakau, Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. M. 20150 vom 10 8. 01. Kl. 21b.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft sandte uns einen Prospekt über **Kabel.** — Dieselbe Firma sandte uns einen Sonderabdruck über einen von O. Lasche gehaltenen Vortrag, abgedruckt in der Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 19 1, Nr. 36 und 37, über die neuen, von der Firma gebauten **Schnellbahnwagen.** Da der Inhalt mit der Elektrochemie keinerlei Berührung hat, müssen wir von einer eingehenden Besprechung absehen, möchten aber auf den mit schön ausgeführten und zahlreichen Abbildungen versehenen Artikel besonders aufmerksam machen, weil er ein vorzügliches Bild über die Leistungsfähigkeit der Elektrotechnik zu geben vermag, und wegen der wirtschaftlichen Bedeutung seines Themas von allgemeinem Interesse sein dürfte. — Ebenfalls interessant und mit vielen Abbildungen versehen ist ein weiterer Vortrag von O. Lasche über den **Aufbau und die planmässige Herstellung von Drehstrom-Dynamomaschinen,** ebenfalls von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft veröffentlicht.

SPRECHSAAL.

In die Berichterstattung über den Hamburger Vortrag von Meyerhoffer-Berlin (Heft 70, S. 965) haben sich infolge der in der betreffenden Sitzung sehr ungünstigen äusseren Umstände einige Missverständnisse eingeschlichen, die durch das folgende, vom Autor selbst der Redaktion freundlichst zur Verfügung gestellte Referat richtiggestellt werden mögen:

Ueber einige Versuche von Guldberg und Waage.

Von W. Meyerhoffer.

Die bekannten Versuche von G. u. W. über die Einwirkung verdünnter K_2SO_4-Lösungen auf $BaCO_3$, resp. K_2CO_3-Lösungen auf $BaSO_4$, können durch folgende Fig. 377 eine passende graphische Illustrierung erhalten.

A repräsentiert die gesättigte K_2CO_3-, D die gesättigte K_2SO_4-Lösung. B ist an beiden festen Salzen gesättigt.

Bei ihren Versuchen gingen G. u. W. von irgend einem Punkte der Linie EA (verdünnte K_2CO_3-), resp. ED (verdünnte K_2SO_4-Lösung) aus. Da durch Zusatz der Ba-Salze kein K-Salz ausfiel, so bewegten sich ihre Lösungen parallel zu einer Linie, die die beiden Axen unter einem Winkel von 45^0 schneidet, also beispielsweise auf δ, ε, ζ oder α, β, γ, und zwar in der Pfeilrichtung auf EC zu. Auf den Schnittpunkten von $\alpha, \beta \ldots$ mit EC kamen die Lösungen zu Ruhe. Während also $\alpha, \beta \ldots$ die Wege der Versuche von G. u. W. darstellen, repräsentiert die Linie EC ihre Endpunkte,

also das eingetretene Gleichgewicht. In demselben soll nach G. u. W. das Verhältnis $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ = konstant sein. Graphisch wird dies durch den geradlinigen Verlauf

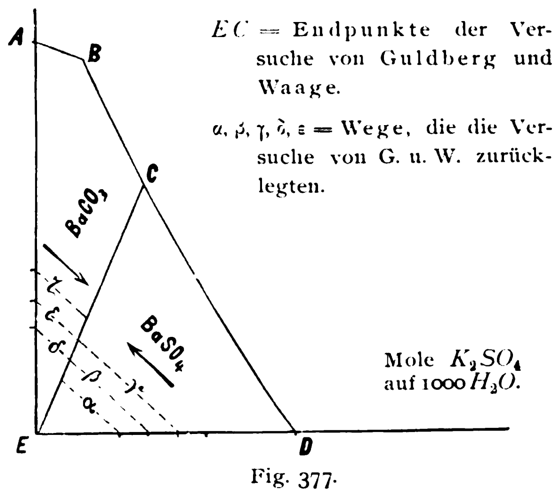


Fig. 377.
Isotherme für $BaSO_4 + K_2CO_3$, resp. $BaCO_3 + K_2SO_4$.

der Linie EC wiedergegeben. Diese Konstanz ist aber nicht strenge erfüllt, wie aus den Versuchen selbst hervorgeht[1]). Bildet man nämlich aus den Zahlen der Tabelle von G. u. W.[2]) den Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ für die verschiedenen Konzentrationen an K_2, so fällt dieser Quotient von 4,68 auf 3,8, falls die K_2-Konzentration (bezogen auf 500 Mole H_2O) von 1 auf 4,05 ansteigt[1]).

Es entsteht die Frage, wohin G. u. W. gekommen wären, falls sie zu immer stärkeren K_2-Konzentrationen gegriffen hätten. Die Frage, welches K-Salz sich neben den bereits vorhandenen beiden Ba-Salzen ausgeschieden hätte, ist eine Frage nach der Stabilität einer der beiden Salzpaare $BaCO_3 + K_2SO_4$ oder $BaSO_4 + K_2CO_3$. Der Verf. hat festgestellt, dass das erstere Paar das stabile ist, daher scheidet sich im Endpunkt C der Kurve EC: K_2SO_4 ab. Jener Punkt repräsentiert daher die gesättigte Lösung der einen Triade $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$. Die zweite wird durch B dargestellt, woselbst koexistieren $K_2CO_3 +$ $+ BaCO_3 + K_2SO_4$. Dadurch wird die Fig. 377 in ein Gebiet für $BaCO_3$ und eines für $BaSO_4$ zerlegt, doch soll hier auf die nähere Diskussion der Fig. 377 nicht eingegangen werden.

Im Punkte C (gesättigte Lösung mit drei Bodenkörpern) stossen drei relativ gesättigte Lösungen (divariante Systeme) zusammen mit zwei Bodenkörpern, nämlich:

BC . . . . $BaCO_3 + K_2SO_4$,
DC . . . . $BaSO_4 + K_2SO_4$,
EC . . . . $BaSO_4 + BaCO_3$,

und diese letztere, in ihrem wesentlichen Verlauf durch G. u. W. festgelegt, bildet somit auch einen Teil des Kurvengerüstes, durch welches die Lehre der doppelten Umsetzungen in graphischer Weise dargestellt werden kann.

1) Vergl. Guldberg und Waage, herausgegeben von R. Abegg, Ostwalds Klassiker Nr. 104, S. 102 u. 148.

2) l. c. S. 148; vergl. auch van't Hoff, herausgegeben von G. Bredig, Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 46.

1) Man entnimmt dies direkt der Tabelle bei van't Hoff (S. 46), falls man daselbst die Werte von $(Q + Q_1)$ mit den Werten der vierten Kolumne vergleicht.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Adressenänderungen.

Nr. 706. Möller, jetzt: Bernburg a. S., Hohestr. 49, I.
„ 755. Wickop, jetzt: Antwerpen, rue national 32.
„ 813. Dressel, jetzt: Elberfeld, Jägerstrasse 10.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 75. 5. Dezember 1901. VII. Jahrgang.

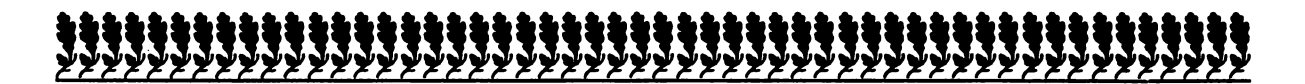
Am heutigen Tage feiert unser hochverehrtes Mitglied,

Herr Geheimer Regierungsrat und Professor

Dr. Hans Landolt,

seinen 70. Geburtstag.

Die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft, deren Interessen er durch seine Arbeiten so mannigfache und wertvolle Förderung gebracht hat, widmet ihm zu diesem Tage ihre aufrichtigsten Glückwünsche.



BEMERKUNGEN ÜBER ELEKTRODENPOTENTIALE.

Von *F. Haber.*

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)



ei einer Durchsicht der Litteratur über die Elektrodenpotentiale, zu der mich die zweite Auflage meines „Grundrisses der Elektrochemie“ [1]) nötigte, bin ich dem Missstande begegnet, dass die Potentiale der Oxydations- und Reduktionselektroden vielfach in einer Bezeichnungsweise gegeben werden, welche die Zusammenstellung mit den Metallpotentialen recht erschwert. Für die Metallpotentiale haben wir durch Wilsmores [1]), dem Nernstschen Arbeitskreise entstammende Zusammenfassung und Neubestimmung der Werte eine sehr willkommene Einheitlichkeit. Auch die doppelte Zählung, welche darin besteht, dass die einen das Potential $H_2|H^{\cdot}$ $^1/_1$ norm. mit Nernst, die anderen das

1) Herr Lorenz hat in in seinem „Elektrochemischen Praktikum“ (Göttingen 1901) S. 169 ff. die Art, wie ich die Vorzeichen der Potentiale in der ersten Auflage angegeben habe, als ungeeignet bezeichnet. Herr Lorenz tritt dafür ein, dass die Metalloïdpotentiale gleich den Metallpotentialen so definiert werden, dass ihr Vorzeichen einheitlich auf die Lösung, und nicht so, dass es bei ersteren auf die Elektrode und bei letzteren auf die Lösung bezogen wird. Ich pflichte Herrn Lorenz vollständig bei, aber ich kann nicht finden, dass ich jene Inkonsequenz begangen habe. Ich habe allerdings (S. 114 und S. 116 der genannten Schrift) zwei graphische Darstellungen der Potentiale gegeben, bei denen die Vorzeichen sich auf die Elektrode beziehen, aber jede von beiden enthält neben den Metalloïdelektroden die Wasserstoffelektrode, deren Vorzeichen dort ebenfalls auf die Elektrode bezogen ist. Ich habe diese Darstellungen gewählt, damit der Leser die Kettenpotentiale beliebiger Kombinationen mit den im äusseren Stromkreis erscheinenden Elektrodenvorzeichen direkt aus der Tabelle abnehmen kann und im Text diese (aus Schulzwecken erfolgte) Umkehrung der Vorzeichen besonders bemerkt. In dem vorliegenden kleinen Beitrag zur Systematik der Potentiale bezieht sich das Vorzeichen natürlich durchweg auf die Lösung, wie aus der Ableitung der Grundformel deutlich hervorgeht.

1) Wilsmore, Zeitschr. für physikal. Chemie **35**, 291 (1900), **36**, 92 (1901).

Maximum der Kapillarkonstante in der Ostwaldschen Festsetzung (0,560 Volt unter der Normalelektrode) als Nullmarke ansehen, würde nur in wenigen Fällen Schwierigkeiten mit sich bringen, besonders wenn man sich entschlösse, durch die Indices *a* und *r*, oder ähnliche Zeichen anzudeuten, ob die Beziehung auf die absolute (*a*) Ostwaldsche Nullmarke, oder auf die relative (*r*) Nernstsche Vergleichsgrösse des Wasserstoffpotentials gemeint ist. Abegg und Cl. Immerwahr[1]) haben in diesem Sinne absolute und relative Potentiale unterschieden, Wilsmore hat den Uebergang von der einen zur anderen Zählung durch seine doppelte, auf Ostwalds[2]) Eingreifen hin erfolgte Berechnung der Tabelle der elektrolytischen Potentiale sehr bequem gemacht. Bei den Oxydations- und Reduktionselektroden liegt das anders. Ganz allgemein tritt das Bestreben auf, für diese Elektroden die Formel von van't Hoff für die Reaktionsisotherme zu verwenden. Peters[3]), der in dieser Richtung vorangegangen ist, hat den Wert lg K, welcher in diesem Fall stets in der Elektrodenformel auftritt, für seinen Fall der Ferri/Ferro-Elektrode berechnet. K ist hier die Gleichgewichtskonstante des Elektrodenvorganges und steht in nächster Beziehung zu jener Grösse, die wir bei Metallen und Metalloïden nach Nernst elektrolytische Lösungstension nennen. Nun hängt der Zahlenwert von lg K ganz davon ab, welche Nullmarke man für die Voltzählung an der Elektrode wählt. Dabei ist mehrfach keine der beiden erwähnten Nullmarken, sondern das Potential der Normalelektrode selbst als Nullmarke genommen worden, und so ist man genötigt, von Fall zu Fall ein besonderes und öfters zeitraubendes Studium der gewählten Einheiten an diese Werte von lg K zu knüpfen. Ich glaube, es wäre sehr wertvoll, wenn man sich entschlösse, den gefälligen Begriff des elektrolytischen Potentials, welchen Wilsmore eingeführt hat, auch auf die Oxydations- und Reduktionselektroden auszudehnen, wodurch diese Unbequemlichkeiten beseitigt würden. Wie das zu machen ist, lässt sich schon aus einer kurzen Angabe in Ostwalds[1]) Grundriss entnehmen. Luther[2]), der in seinen ungemein wichtigen Untersuchungen über Stoffe mit mehreren Oxydationsstufen diese Materie berührt, hat den Gegenstand in sehr kondensierter Form durch eine kleine Bemerkung gekennzeichnet. Er sagt: „Man kann zweckmässig die Nernst-Peterssche Beziehung in eine einzige Formel bringen, deren Vorzeichen für alle Arten von Elektroden gültig sind.

$$\pi \text{ Elektrode} \rightarrow \pi \text{ Elektrolyt} = \pi_o + \frac{RT}{\nu F}[\Sigma a \ln C_n - \Sigma a \ln C_h].“$$

In dieser Formel bedeutet π_o das, was Wilsmore inzwischen das elektrolytische Potential genannt hat. „a bedeutet die Molekularkoëffizienten, C_n sind die Konzentrationen der Stoffe in der niederen Oxydationsstufe, welche unter Aufnahme von νF_+ in die Stoffe der höheren Oxydationsstufe übergehen, deren Konzentrationen durch C_h angedeutet sind.“

Im Verfolg seiner Mitteilung giebt dann Luther, wo er für π_o Zahlenwerte zu benutzen Gelegenheit hat, Daten, die wir danach im Ostwald-Wilsmoreschen Sinne ohne weiteres elektrolytische Potentiale in absoluter Zählung nennen können.

Auf die Ableitung der Formel geht Luther in der angezogenen Stelle nicht ein, und auch Crotogino[3]) und Sullivan[4]), die sich ausführlicher mit dem Gegenstand befassen, haben einen Punkt dabei, welcher die Vorzeichen betrifft, nicht näher beleuchtet.

Ich möchte meinerseits deshalb eine Bemerkung machen, welche die Formelableitung betrifft, einige der Werte kurz besprechen und eine Ueberlegung und einige Zahlen, welche auf

1) Abegg und Cl. Immerwahr, diese Zeitschrift **7**, 478 (1901).

2) Wilsmore, Zeitschr. für physikal. Chemie **35**, 291 (1900), **36**, 92 (1901).

3) Peters, Zeitschr. für physikal. Chemie **26**, 193 (1898), vergl. Bredig, Zeitschr. für Elektrochemie **4**, (1898), 544, sowie die später citierten Arbeiten von Sullivan, Schaum, Crotogino.

1) Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie. 3. Aufl., 457.

2) Luther, Zeitschr. für physikal. Chemie **34**, 490 (1900) und **36**, 385 (1901).

3) Crotogino, Zeitschr. für anorg. Chemie **24**, 225 (1901).

4) Sullivan, Zeitschr. für physikal. Chemie **28**, 535 (1899).

die korrespondierenden thermischen Daten Bezug haben, anfügen.

Was zunächst die Formelableitung anlangt, so ist darauf hinzuweisen, dass die durch Nernst (vergl. das Spätere) möglich gewordene Anwendung von van't Hoffs Formel der Reaktionsisotherme auf den Vorgang an einer Einzelelektrode die allgemeinste Form für die Definition von deren Potential sein dürfte. Vergegenwärtige man sich, dass an einer Einzelelektrode beim Stromfluss ein Stoff oder eine Stoffgruppe unter Aufnahme von $\nu \oplus$ oder von $\nu \ominus$, wo $\oplus$ oder $\ominus$ Elektrons oder Ladungseinheiten zu je 96540 Coulomb mit dem eingeschriebenen Vorzeichen bedeuten, in einen anderen Stoff oder eine andere Stoffgruppe übergehen! Auf einen Vorgang dieser Art kann man die Gleichung der Reaktionsisotherme ebenso anwenden, wie auf den elektrochemischen Gesamtvorgang, für den sie durch Bredig (l. c.) und Knüpffer[1]) zuerst mit experimentellem Erfolg benutzt worden ist.

Ich bediene mich im wesentlichen der Symbole, mit denen Nernst die Reaktionsisotherme in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie giebt, indem ich diese Möglichkeit darstelle.

Der Vorgang sei

$$\mu_1 a_1 + \mu_2 a_2 + \ldots + n_1 A_1 + n_2 A_2 + \ldots + \nu \oplus$$
$$\rightleftarrows \mu_1' a_1' + \mu_2' a_2' + \ldots + n_1' A_1' + n_2' A_2' \ldots,$$

worin $a_1 a_2 \ldots a_1' a_2'$ mit den Molekülzahlen $\mu_1 \mu_2 \ldots \mu_1' \mu_2'$ reagierende feste Stoffe bezeichnen. Die Konzentrationen der Molekülgattungen A_1, $A_2 \ldots A_1'$, $A_2' \ldots$ seien $C_{verschw'} \cdot C_{verschw''} \ldots$ $C_{entst'} \cdot C_{entst''} \ldots$. Beim Ablauf des Gleichungsvorganges fliessen $\nu \oplus$ von der Elektrode in die Lösung. Um den Vorgang rückgängig zu machen, müssen danach $\nu \oplus$ aus der Lösung in die Elektrode fliessen. Besteht zwischen Lösung und Elektrode der Potentialsprung E, wo E das Vorzeichen der Lösung trägt, so wird nach den grundlegenden Nernstschen Prinzipien ein osmotischer Arbeitsgewinn A aus dem Vorgange einen elektrischen Arbeitsaufwand $E \nu \oplus$ zur Umkehrung bedingen. Somit ist $A = E \nu \oplus = \nu \cdot E \cdot F$ und

$$E = \frac{RT}{\nu F}\left[\ln K - \ln \frac{C^{n_1'}_{entst'} \cdot C^{n_2'}_{entst''} \ldots}{C^{n_1}_{verschw'} \cdot C^{n_2}_{verschw''} \ldots}\right].$$

1) Knüpffer, Zeitschr. für physikal. Chemie **26**, 225 (1898).

Wird der zweite Logarithmus in den Klammern gleich Null, so wird

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln K.$$

Diesen Wert will ich nach Wilsmore das elektrolytische Potential des Vorganges nennen und als ep_T bezeichnen. Es soll ferner epa_T bedeuten, dass dieses elektrolytische Potential in absoluter (Ostwaldscher) Zählung, epr_T dass es in relativer (Nernstscher) Zählung ausgedrückt ist. Der Index T bezieht sich auf die Temperatur.

Der Elektrodenvorgang ist in diesem Falle ein Oxydationsvorgang. Ist er ein Reduktionsvorgang, so bleibt die Gleichung die nämliche, nur sind statt $\nu \oplus$ vielmehr $\nu \ominus$ zu setzen. Die elektrische Arbeit ist dann nicht $E \nu \oplus$, sondern $E \nu \ominus$, d. i. $= - E \nu F$, und die Formel lautet

$$-E = \frac{RT}{\nu F}\left[\ln K - \ln \frac{C^{n_1'}_{entst'} \cdot C^{n_2'}_{entst''} \ldots}{C^{n_1}_{verschw'} \cdot C^{n_2}_{verschw''} \ldots}\right]$$

Wird der zweite Logarithmus in der Klammer gleich Null, so wird

$$-E = \frac{RT}{\nu F} \ln K, \text{ oder } E = \frac{-RT}{\nu F} \ln K.$$

Wieder können wir diesen Wert als ep_T bezeichnen und epa_T, bezw. epr_T, je nach der Art der Zählung unterscheiden. ep_T ist das elektrolytische Potential des Vorganges bei T Grad. Wir erhalten also

$$E = ep_T + \frac{RT}{\nu F} \cdot \ln \frac{C^{n_1'}_{entst'} \cdot C^{n_2'}_{entst''} \ldots}{C^{n_1}_{verschw'} \cdot C^{n_2}_{verschw''} \ldots}$$

Das zweite Glied ist also hier, wo negative Elektrons in den Vorgang eingehen, positiv.

Diese zweite, für Reduktionsvorgänge gültige Formel ist die Luthersche. Stellt die chemische Gleichung eines reversiblen Elektrodenvorganges von rechts nach links gelesen einen Oxydationsvorgang dar, so bedeutet sie von links nach rechts gelesen einen Reduktionsvorgang. Man kann also in der That alle Vorgänge als Reduktionsvorgänge darstellen und erhält dann in allen Fällen die zweite, mit der Lutherschen übereinstimmende Formel, bei welcher die Reduktionsprodukte im Zähler, die Oxydationsprodukte im Nenner des logarithmischen Gliedes stehen. In der ersten Formel für Oxydationsvorgänge stehen umgekehrt die Reduktionsprodukte im Nenner, die Oxydationsprodukte im

Zähler. Diese Formel geht durch Vertauschen von Zähler und Nenner also in die zweite über, wobei nach bekannten elementar-mathematischen Grundsätzen das Vorzeichen des Logarithmus sich umkehrt.

Am einfachsten übersieht sich das wohl an einem Beispiel.

I. Zinkelektrode.

Vorgang:

$$Zn + 2\oplus = Zn^{\cdot\cdot}.$$

Formel mit Benutzung der Lösungstension:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{Zn}}{p_{Zn^{\cdot\cdot}}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{Zn}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

Formel nach der Reaktionsisotherme:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln K - \frac{RT}{2F} \ln c_{Zn^{\cdot\cdot}},$$

$$= ep_T - \frac{RT}{2F} \ln c_{Zn^{\cdot\cdot}}.$$

Nach Luther wäre zu formulieren:

$$E = ep_T + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

Wilsmore, der bei seiner Schreibweise von der Lösungstension ausgeht, setzt:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln C_{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln c_{Zn^{\cdot\cdot}}$$

und

$$E = ep_T - \frac{RT}{2F} \ln c_{Zn^{\cdot\cdot}}.$$

In jedem Falle ist $C_{Zn} = K$[1]). C_{Zn} ist der Lösungsdruck im Konzentrationsmaass, welchen Nernst in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie als Lösungstension bezeichnet. Alle Formulierungen kommen, wie man mit einem Blicke sieht, zahlenmässig auf dasselbe hinaus. Alle Wilsmoreschen Potentiale, die ep für 18°, also ep_{18} geben, sind also sofort in diesen verschiedenen Schreibweisen benutzbar. Dass die Angabe der Werte von ep_T vor jener der Werte von K oder lg K praktische Vorzüge hat, springt in die Augen. Vom Standpunkt der Theorie ist zu beachten, dass bei den reversiblen Vorgängen an der Einzelelektrode eine ausgezeichnete (freiwillige) Ablaufrichtung des Vorganges uns nicht ohne weiteres entgegentritt. Man weiss also angesichts einer Angabe von K, d. i. einer Angabe des Gleichgewichtsverhältnisses entstehender und verschwindender Stoffe, nicht immer sogleich, welche Stoffe als entstehende und welche als verschwindende betrachtet sind. Die Angabe der ep_T-Werte lässt ein analoges Bedenken nicht aufkommen, sofern man nur grundsätzlich das Vorzeichen auf die Lösung bezieht.

1) Vergl. Danneel, diese Zeitschr. **6** (1899), 293.

Die van't Hoffsche Reaktionsisotherme ist die eine der beiden Hauptgrundlagen der chemischen Dynamik, die andere ist die Formel von Helmholtz-Massieu, beide hängen durch die van't Hoffsche Gleichung der Reaktionsisochore oder, um van't Hoffs eignen Ausdruck zu benutzen, durch die Formel des beweglichen Gleichgewichtes zusammen. Es ist bekanntlich das Verdienst von Nernst, dass wir den Vorgang an der Einzelelektrode, der durch die Formeln von Helmholtz und van't Hoff, bei letzterer selbst unter Mitberücksichtigung der Dissociationslehre, immer unzugänglich blieb, fassen und determinieren können. Der Kreisprozess, durch welchen Nernst diese fundamentale Aufgabe löste, liefert z. B. für den Fall der Zinkelektrode unmittelbar

$$A = \text{const} - \frac{RT}{2F} \ln c_{Zn^{\cdot\cdot}}.$$

Das Vorgehen, welches hier empfohlen wird, ist eine Benutzung desselben Nernstschen Kreisprozesses in anderer Ausdrucksweise. Man muss also diese Anwendung der Reaktionsisotherme auf den Vorgang an der Einzelelektrode durchaus in den Kreis der von Nernst erschlossenen ergochemischen Beziehungen rechnen.

Ich möchte einige Beispiele hinzufügen, ehe ich auf die Beziehungen des elektrolytischen Potentials zu den Wärmegrössen bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen eingehe. Voranzuschicken ist noch, wie sich aus den Werten der Einzelpotentiale, die durch die geschilderte Benutzung der Reaktionsisotherme gewonnen werden, die Kettenpotentiale ableiten. Man subtrahiert den Potentialsprung an derjenigen Elektrode, wo Reduktion stattfindet, oder mit anderen Worten, den Potentialsprung an jener Elektrode, welcher innerhalb der Lösungen (nicht etwa im äusseren Stromkreis) der positive Strom zufliesst, von dem Potentialsprung an der anderen Elektrode[1]).

1) Das stimmt mit dem von Lorenz (l. c., S. 168) beobachteten und begründeten Vorgehen überein. Ein Druckfehler bezüglich des Vorzeichens (S. 168 oben) bei Lorenz sei im Interesse des Schülers angemerkt.

II. Die Wasserstoffelektrode.

Bei dieser Elektrode ist der Vorgang:

$$H_2 + 2 \oplus = 2 H^{\cdot}.$$

Die Formel der Reaktionsisotherme wird:

$$E = ep_T - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{H^{\cdot}}^2}{c_{H_2}}.$$

Wir führen die Zahlenwerte ein und erhalten für $T = 273 + 18^0$:

$$E_{18} = ep_{18} - \frac{0{,}1983}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{c_{H^{\cdot}}^2}{c_{H_2}}.$$

ep_{18} ist nach Wilsmore $\pm$ 0,0 in relativer und — 0,277 in absoluter Zählung.

Indessen ist eine kleine Besonderheit hier zu beachten, wo es sich um ein Gas und nicht um einen festen Stoff handelt. E_{18} ist gleich ep_{18} nach Wilsmore, wenn der Druck des Wasserstoffgases 1 und wenn die Konzentration der Wasserstoffionen 1 ist. Bezeichnet man den Gasdruck mit D (gemessen in Atmosphären), so ist also D_{H_2} statt C_{H_2} in der Formel zu lesen. Die Beziehung zum Lösungsdruck giebt sich hier durch folgende Formeln. Es ist

$$E_{18} = 0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}}$$

$$= \frac{0{,}1983}{2} 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{P'^2_H}{p_{H^{\cdot}}^2}.$$

Weiter ist bekanntlich:

$$P_H^2 : P'^2_H = D_{H_2} : D'_{H_2},$$

wo D_{H_2} als der Druck einer Atmosphäre gleich 1 und somit $P'^2_H = P_H^2 D'_{H_2}$ ist. P_H^2 ist demgemäss das Quadrat des Lösungsdruckes des Wasserstoffes, bei atmosphärischem Druck und 18⁰ C. also:

$$E = \frac{0{,}1983}{2} 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} \frac{P_H^2 \cdot D'_{H_2}}{p_{H^{\cdot}}^2}$$

$$= 0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291 \lg^{10} P_H$$

$$- \frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291}{2} \lg^{10} \frac{p_{H^{\cdot}}^2}{D'_{H_2}}.$$

III. Auch bei der Chlorelektrode und Jodelektrode sind kleine Eigenheiten, weshalb ich sie hier erwähne.

Dem Vorgang

$$Cl_2 + 2 \ominus = 2 Cl'$$

entspricht die Formel:

$$-E = \frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3} T}{2} \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{Cl'}^2}{C_{Cl_2}}\right],$$

$\lg^{10} K$ ist von Sullivan (l. c.) bestimmt worden, der für 25⁰ 57,756 aus seinen sehr gut stimmenden Messungen ableitet. Bildet man wieder das elektrolytische Potential

$$E_T = ep_T + \frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3} T}{2} \lg^{10} \frac{C_{Cl'}^2}{C_{Cl_2}},$$

so ergiebt sich für epa_{25} aus dieser Bestimmung von $\lg^{10} K$ der Wert — 1,675 Volt, epr_{25} sonach — 1,398 Volt. Das elektrolytische Chlorpotential bei 18⁰ sollte damit auf $<$ 1 Millivolt übereinstimmen, denn setzen wir die Formel von Helmholtz für die Ionisation des Chlors an, wobei nach den zuvor über das Vorzeichen entwickelten Grundsätzen zu schreiben ist:

$$-E = \frac{Q}{23110} - T \frac{dE}{dT},$$

und beachten wir, dass E gleich dem Sullivanschen Wert für epa_{25} ist, wenn die Chlorelektrode bestimmt ist durch gelöstes $^1/_1$ molares Chlor und $^1/_1$ normale Cl'-Ionen, ferner dass die Ionisationswärme für Clor 39200 cal. beträgt und dass $\frac{39200}{23110} = 1{,}7$ ist, so kommt

$$1{,}675 = 1{,}7 - 298 \frac{dE}{dT},$$

wonach $\frac{dE}{dT}$ so klein ist, dass epa im Intervall 25⁰ bis 18⁰ C. sich nicht nennenswert ändert. Mit Smales Messung, aus der Wilsmore ep_{18} für Chlor rechnet, besteht eine starke Unstimmigkeit. Der Wilsmoresche Wert $epa_{18} = -1{,}694$ und $epr_{18} = -1{,}417$ bedeutet eine noch stärkere Diskrepanz, als es im ersten Augenblick scheint, weil Sullivans Wert für ep_{25} das Potential einer Chlorelektrode angiebt, wenn dieselbe bestimmt wird durch gelöstes $^1/_1$ molares Chlor, Wilsmores Wert das Potential einer Chlorelektrode, wenn sie durch gasförmiges Chlor von Atmosphärendruck bestimmt wird. Wollte man Sullivans Zahlen so umrechnen, dass sie mit den Wilsmoreschen direkt vergleichbar sind, so käme man auf $epa_{25} = -1{,}644$ Volt. Ich glaube, dass man, bis weitere Messungen vorliegen, gut thut, den Wert von Sullivan als den richtigen zu nehmen.

Für die Jodelektrode ist das Gleichgewicht

$$J' + J_2 \rightleftarrows J'_3$$

zu beachten. Hat man eine Lösung vor sich, welche gelöstes Jod und Jodionen, also folglich

auch Trijodionen enthält, so kann man den Vorgang an einer in sie eingesenkten reversiblen Elektrode beliebig beschreiben durch

$$J_2 + 2\ominus = 2J', \text{ oder } J_3' + 2\ominus = 3J',$$
$$\text{oder } 3J_2 + 2\ominus = 2J_3'.$$

Am natürlichsten ist es, die erste Formulierung zu wählen und danach die Formel zu bilden. Dieselbe wird

$$E = \frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3}\, T}{2}\left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{J'}^2}{C_{J_2}}\right],$$

wo nun $-\frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3}}{2} T \lg^{10} K$ wieder gleich εp_T zu setzen ist. Wilsmore geht im wesentlichen übereinstimmend vor. Für die Auswertung von εp_T ist vornehmlich wichtig, welchen Wert man für C_{J_2} als Einheit nimmt. Definiert man (Fall I) εp_T so, dass es gleich E_T ist, wenn die Konzentration des in Form von J_2 gelösten Jodes gleich 1 und die Konzentration der J'-Ionen ebenfalls gleich 1 ist, so stempelt man einen irrealen Fall zum Normalfall, da wir eine Lösung nicht herstellen können, welche diese Eigenschaften vereinigt. Definiert man εp_T (Fall II) so, dass es gleich E_T ist, für den Fall, dass eine Elektrode in $^1/_1$ norm. J'-Ionenlösung gesenkt und letztere danach mit Jod gesättigt wird, so ist eine solche Elektrode leicht experimentell herstellbar, aber da an ihr wegen des Zusammentritts von J' und J_2 zu J_3' weder die Jodionen, noch das in Form von Molekülen vorhandene J_2 eine ohne weiteres durchsichtige Konzentration und vor allem ganz und gar nicht die Konzentration 1 haben, so ist der εp_T-Wert systematisch nicht klar bestimmt. Wilsmore giebt deshalb seinen Wert $-0{,}520$ ($\varepsilon p r_{18}$) mit aller Reserve. Der Wert hat — was in seiner Definition begründet ist — das Angenehme, mit der Zahl für den Jod-Knickpunkt [1]) zu coincidieren und entspricht von den beiden erörterten möglichen Definitionen der zweiten. Die um rund 40 Millivolt abweichenden Werte (etwa $-0{,}560$), welche aus Crotoginos und Küsters Angaben folgen würden, verfehlt Wilsmore nicht, anzuführen. Ich habe des Vergleiches wegen aus Crotoginos Daten für jodgesättigte Jodionenlösung εp nach der ersten Definition berechnet. Für die Konzentration des Jodes, welches in jodgesättigter Jodkaliumlösung in Form von J_2 auftritt, habe ich mit Crotogino die Löslichkeit in reinem Wasser, und zwar im Mittel aus den von Crotogino angezogenen Angaben von Jakowkin und von Noyes und Seidensticker zu 0,001338 Mol pro Liter bei 25° gesetzt. Für die Konzentration der J'-Ionen habe ich die Messungen von den letztgenannten Forschern benutzt, welche lehren, dass Jodkalium und Trijodkalium in jodgesättigter Jodkaliumlösung bei 25° mit grosser Annäherung die gleiche Konzentration haben, endlich habe ich mit Crotogino die übliche Näherungsannahme gemacht, dass beide Salze den gleichen Dissociationsgrad bei gleicher Verdünnung haben. Das liefert für $\varepsilon p a_{25}$ den Wert $-0{,}94$ Volt, für $\varepsilon p r_{25} = -0{,}663$ Volt. Der Wert ist mit einer kleinen Unsicherheit der Rechnung wegen der gemachten Näherungsannahme über die Dissociationsgrade von Jod- und Trijodkalium behaftet. Auch weisen die Zahlen von Crotogino einen kleinen (von ihm diskutierten) Gang auf. Es ist zu beachten, dass dieser Wert von $-0{,}94$ Volt, wenn er auch nicht durch unmittelbare Verwirklichung der Definition von εp, nämlich durch Herstellung einer Lösung zu realisieren ist, die gleichzeitig $^1/_1$ norm. in Bezug auf J'-Ionen und $^1/_1$ molar in Bezug auf J_2 ist, doch keineswegs unherstellbar ist. Er ist vielmehr nahezu gleich dem Wert, der in einem etwa 0,004 n. jodgesättigten Jodkalium beobachtet wird [1]).

1) Nernst, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1557.

1) Es liegt nahe, das Jodpotential durch das Ferro Ferripotential zu kontrollieren. Seubert und Dorrer haben nämlich das Gleichgewicht $FeCl_3 + KJ \rightleftarrows FeCl_2 + ClK + J$ untersucht, und man kann ihren Daten entnehmen, bei welchen Konzentrationsverhältnissen der Umsatz, den sie von beiden Seiten her studierten, zum Stehen kommt. So geben sie an, dass Gleichgewicht herrscht, wenn die Lösung, welche von Haus aus war 0,01 norm. für KJ und 0,01 norm. für $FeCl_3$, zu 86,7% Umsatz erfahren hat. Sie ist dann offenbar 0,00133 norm. in Bezug auf $FeCl_3$ und 0,00867 norm. in Bezug auf $FeCl_2$. Die Ferri-Ferro-Elektrode zeigt für diese Lösung nach Peters $E_a = -0{,}94$ Volt. Die ursprünglich an Jodkalium 0,01 norm. Lösung ist nach 86,7% Umsatz 0,00133 norm., während sie an gelöstem Jod (J_2), von dem sie ursprünglich 5 Millimole pro Liter enthielt, nun 9,38 aufweist. Leider reichen diese Daten nicht, um daraus das $\varepsilon p a$ des Jodes zu berechnen, aber man sieht, dass diese Zahlen im ungefähren zum Werte $\varepsilon p a$ (Jod) $-0{,}940$ passen. (Seubert und Dorrer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 411, cf. auch Seubert und Rohrer, dieselbe Zeitschr. **7**, 137, und Seubert und Gaab, dieselbe Zeitschr. **9**, 212.)



IV. Die Ferro-Ferri-Elektrode.

Der Vorgang ist:

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus = Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Die Arbeit beim Vorgang ist $E \oplus = EF$, und E ergiebt sich nach van't Hoff

$$E = 0{,}1983 \cdot 10^{-3}\, T \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \cdot \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot}}}\right].$$

Setzt man $T = 17^0$ C. und den Wert

$$0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot 290 \cdot \lg^{10} \cdot K = ep,$$

so ergiebt sich

$$E = ep - 0{,}0575 \lg^{10} \cdot \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot}}}.$$

ep berechnet sich in diesem Falle aus den Daten von Peters und gemäss der graphischen Darstellung desselben in relativer Zählung zu — 0,710 und in absoluter Zählung zu — 0,987 Volt; Luther (l. c.), der den Wert gelegentlich anderer Betrachtungen benutzt, giebt ihn abgerundet mit — 0,99 Volt an.

V. Die Permanganat-Elektrode.

$$MnO_4' + 8\,H^{\cdot} + 5 \ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O.$$

Die Arbeit ist $E\, 5 \ominus = - E \cdot 5\, F_+$.

Die van't Hoffsche Formel lautet

$$-E = \frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3}\, T}{5} \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{Mn^{\cdot\cdot}} \cdot C^4_{H_2O}}{C_{MnO_4'} \cdot C^8_{H^{\cdot}}}\right]$$

Hier tritt eine Besonderheit ans Licht, der wir überall dort begegnen, wo Wasser in der Reaktionsgleichung auftritt. Wasser ist der einzige Stoff, den es sich nicht empfiehlt, in Molen pro Liter zu rechnen, denn so natürlich es ist, den Normalfall dahin zu beschreiben, dass die Lösung $^1/_1$ norm. in Bezug auf $Mn^{\cdot\cdot}$-, MnO_4'-, $H^{\cdot}$-Ionen ist, so unnatürlich ist es, $^1/_1$ norm. Wasser, also eine Lösung mit 18 g Wasser im Liter, als Normalfall zu definieren. Hier rechnet man vielmehr naturgemäss die Konzentration des reinen Wassers als eins. Zwei Konzentrationen C_{H_2O} und $C_{H_2O'}$ verhalten sich nun stets wie die Dampfdrucke

$$C_{H_2O} : C_{H_2O'} = \delta : \delta',$$

wo δ und δ' die Dampfdrucke sind. Dabei ist C_{H_2O} als Konzentration des reinen Wassers, welchem der Dampfruck δ zugehört, 1, und folglich

$$C_{H_2O'} = \frac{\delta'}{\delta},$$

somit wird die Formel

$$-E = \frac{0{,}1983}{5} 10^{-3}\, T \left[\lg^{10} K - \lg^{10} \frac{C_{Mn^{\cdot\cdot}}}{C_{MnO_4'} \cdot C^8_{H^{\cdot}}} \cdot \frac{\delta'^4}{\delta^4}\right].$$

Setzen wir wieder $T = 18^0$ C. und

$$-\frac{0{,}1983 \cdot 10^{-3} \cdot 291}{5} \lg K = ep,$$

so wird

$$E_{18} = ep_{18} + \frac{0{,}0575}{5} \lg^{10} \frac{C_{Mn^{\cdot\cdot}}}{C_{MnO_4'} \cdot C^8_{H^{\cdot}}} \cdot \frac{\delta'^4}{\delta^4}.$$

Das Glied $\frac{\delta'^4}{\delta^4}$ pflegt man gleich 1 zu betrachten. Dass der Wert eventuell messbare Grösse besitzen kann, hat Glaser[1]) gelegentlich seiner Studien über die Knallgaskette bemerkt.

Diese und dergleichen Potentiale lassen sich schlecht messen, indem sie zwar erlauben, mittels einer platinierten Platinelektrode einen Wert zu finden, welcher offenbar dem korrekten Wert nahesteht, während sie sich bei Aenderung der maassgeblichen Konzentrationen nicht exakt, sondern höchstens annähernd in der aus der Formel vorauszusehenden Weise aufwärts und abwärts verschieben. Es kann dies auch in keiner Weise Wunder nehmen.

Wir wissen genau, dass eine platinierte Platinelektrode auf die Reaktion

$$O_2 + 2\,H_2O + 4 \ominus = 4\,OH'$$

anspricht, denn wir stellen eine Sauerstoffelektrode her, indem wir platiniertes Platin zugleich mit Wasser, Sauerstoff und Hydroxyl-Ionen, welche ja in keiner wässrigen Lösung fehlen, in Kontakt setzen. Schreiben wir nun in Beachtung des Wasserdissociations-Gleichgewichtes die Formel der Permanganat-Elektrode

$$MnO_4' + 4\,H_2O + 5 \ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 8\,OH',$$

so lehrt uns der Vergleich, dass eine Elektrode, welche die korrekte Messung dieses Potentials bei auf- und niedersteigenden Konzentrationen der $Mn^{\cdot\cdot}$- und MnO_4'-Ionen gestatten würde, nur für diese Ionen und für OH'-Ionen empfindlich, für O_2 aber schlechterdings unempfindlich sein müsste. Wir wissen aber von der Sauerstoffelektrode her, dass platiniertes Platin für O_2 empfindlich ist und gelöster Sauerstoff fehlt in keiner Lösung, so gut wir sie auch entlüften. Wir können dies dahin fassen: Die Elektrode verhält sich zum Vorgang, wie der Resonator zum Ton. Platiniertes Platin ist ein Resonator, der sowohl auf die Ionisation des Sauerstoffes, als auf die Reduktion des Permanganates anspricht. Sind gelöster Luftsauerstoff, MnO_4'-,

1) Glaser, diese Zeitschrift **4**, 373 (1898).

$Mn^{\cdot\cdot}$- und OH'-Ionen zugleich an der Elektrode zugegen, so können wir nicht erwarten, dass der auf beide Vorgänge ansprechende Resonator den einen korrekt ohne Störung durch den anderen wiederklingt.

Umgekehrt muss man sich eher wundern, dass nicht rasche, freiwillige Sauerstoffentwicklung am platinierten Platin eintritt. Das absolute Potential des Permanganates ist zu — 1,76 gemessen worden. Danach ist es einigermaassen überraschend, dass Sauerstoffgas am platinierten Platin nicht stromweise auftritt, obwohl der Sauerstoff nur — 1,38 Volt daran aufweist, und obwohl platiniertes Platin auf beide Vorgänge anspricht. Die Reaktion

$$2\,MnO_4' + 3\,H_2O = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 2^1/_2\,O_2 + 6\,OH'$$

findet also unter der starken Triebkraft von 0,38 Volt am platinierten Platin nur höchst langsam statt. Der Fall ist in vieler Art analog dem, welchen uns Zink in Schwefelsäure bietet. Am Zink erfährt der Wasserstoff eine Ueberspannung[1]), am platinierten Platin, welches mit Uebermangansäure in Kontakt steht, der Sauerstoff.

Das Eigenartige des Falles liegt in folgendem. Kombinieren wir eine Permanganatelektrode mit einer Sauerstoffelektrode zur Kette, so vollzieht sich der oben formulierte Vorgang, den wir besser schreiben können

$$2\,MnO_4' + 6\,H^{\cdot} = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 3\,H_2O + 2^1/_2\,O_2$$

unter Arbeitsgewinn. Nun ist aber die Permanganatelektrode, die ja gleich der Sauerstoffelektrode aus platiniertem Platin besteht, nichts anderes als eben diese Kette im Zustande chemischen Kurzschlusses. Der chemische Kurzschluss führt also hier keineswegs zu raschem Reaktionsablauf. Es scheint mir, dass sich das schwer anders verstehen lässt, als mit Benutzung des von Luther immer hervorgehobenen Begriffes der Einstellungsgeschwindigkeit[2]). Die Sachlage am platinierten Platin, das in Permanganat- und lufthaltige Schwefelsäure taucht, sieht sich mit Benutzung desselben so an: Der Vorgang der reversiblen Permanganatreduktion stellt sich relativ sehr rasch, jener der reversiblen Sauerstoff-Ionisation in Gegenwart der Permanganatlösung sehr langsam ein. Daher bestimmt jener nahezu, aber nicht ganz ausschliesslich, das Potential. Wäre das Verhältnis beider Einstellungsgeschwindigkeiten, am Maassstabe unserer messtechnischen Hilfsmittel beurteilt, unendlich, so wäre am platinierten Platin die Formel für die reversible Permanganatreduktion leicht korrekt zu bestätigen. In diesem Falle wäre eine saure Permanganatlösung an platiniertem Platin ewig haltbar, während man bei einem endlichen Verhältnis der Geschwindigkeiten den mit den Thatsachen übereinstimmenden Schluss ziehen muss, dass sie in einer endlichen Zeit Sauerstoff abgiebt, wenngleich dies nicht in kurzen Beobachtungszeiten auffällig wird.

1) Caspari, diese Zeitschrift 6. 37.

2) Man vergleiche Ostwald, diese Zeitschrift 6, 40.

Man kann nun noch fragen, ob das Potential von — 1,76 für die Permanganatreduktion wenigstens annähernd ein charakteristisches ist. Das ist jedenfalls anzunehmen, da das Potential bei Aenderungen der Acidität wenn auch nicht scharf, so doch annähernd der ergochemischen Gleichung gemäss sich ändert (Crotogino l. c.).

Anders liegt es bei einigen weiteren Oxydationselektroden, deren Werte Crotogino (l. c.) höchst wechselnd findet[1]).

Nun ist es wohl ein feststehender Brauch, dass man dort, wo die Ermittlung der Potentiale Schwierigkeiten findet, die Thomsonsche Regel zur Feststellung von Näherungswerten benutzt. Die Werte, welche dieselbe für Oxydations- und Reduktionselektroden liefert, sind bisher nicht berücksichtigt worden. Die Wärmen der Elektrodenvorgänge hat Ostwald, der diese wichtige Materie zuerst, und zwar für Metalle und Metalloïde, untersucht hat, Ionisationswärmen genannt. Seinem Vorgehen folgend ist es recht einfach, auch für Oxydations- und Reduktionselektroden die bezüglichen Grössen zu ermitteln. Nun wird man die Wärme eines Vorganges wie

$$MnO_4' + 8\,H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O$$

nicht gern mit dem für Metall- und Metalloïdionisationen so überaus glücklichen Namen der Ionisationswärme belegen mögen. Ich glaube, man könnte vielmehr „Teilwärme“ sagen und bei einem Umsatz von der Art:

$$MnO_4' + 8\,H^{\cdot} + 5\,Fe^{\cdot\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

die Teilwärme der Permanganatreduktion (das

1) Zur Theorie und experimentellen Behandlung solcher Elektroden vergleiche man die wertvollen Darlegungen und Versuche von Luther, Zeitschrift für physikal. Chemie 30, 652 (1899).



ist diejenige der unmittelbar voranstehenden Gleichung) und die Teilwärme der Oxydation des Ferro-Ions zu Ferri-Ion unterscheiden. Die Summe der Teilwärmen ist naturgemäss danach die Reaktionswärme (Wärmetönung) des Umsatzes.

Die Wärme des Vorganges:

$$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O$$

kann man nun aus Thomsens Messungen[1]) leicht ableiten, wenn man mit Ostwald[2]) für die Reaktion

$$H_2 + 2\oplus = 2H^{\cdot} - 1100 \text{ cal.}$$

oder auch $Fe^{\cdot\cdot} + \oplus = Fe^{\cdot\cdot\cdot} - 12100$ „

setzt. Man findet dann für diese Permanganatreduktion 202340 cal. oder pro 1 F $\frac{202340}{5}$ $= 40468$ cal. Danach liefert die Thomsonsche Regel $-1,75$ Volt.

Wir dürfen also für die Permanganatelektrode setzen:

$$E_T = -1,75 + T\frac{dE}{dT},$$

gemessen ist für E_T der Wert $-1,76$.

Die kathodische Teilwärme der Permanganatreduktion ist also 40468 cal. pro Valenz. Analoge Grössen sind die folgenden (siehe die untenstehende Tabelle).

Die Werte unter „Volt gemessen“ sind für die drei ersten Fälle die Bancroft-Neumannschen Daten, welche Ostwald in seinen Grundriss der allgemeinen Chemie aufgenommen hat. Luther hat ausgeführt, dass die Messung der Chromsäure zweifellos unzutreffend und der richtige Wert aus chemischen Gründen bei $-1,7$ bis $-1,8$ Volt gelegen sein muss. Danach wäre der Temperaturkoëffizient dieser Elektrode, wie der der Permanganatelektrode, sehr klein und die nach Thomsons Regel berechnete Zahl sehr nahe mit der Wahrheit übereinstimmend.

Zu dem Oxydationspotential des Hydroperoxydes ist folgendes zu bemerken. Ich habe im Anfang dieses Jahres ausgeführt[1]), dass es aus theoretischen Gründen bei $-1,40$ Volt in relativer Zählung liegen muss. Denselben Schluss hat Luther (l. c.) gezogen. Ich habe bei jener Gelegenheit ausgeführt, dass es von der Elektrode abhängt, ob wir das Oxydations- oder Reduktionspotential des Hydroperoxydes messen. Spricht die Elektrode auf den Vorgang

(1) . . $O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightleftarrows H_2O_2$

an, so messen wir letzteres, spricht sie auf den Vorgang

(2) . . . $H_2O_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2\,OH'$

an, so messen wir ersteres.

Eine Elektrode, welche auf eine gewöhnliche Lösung von Hydroperoxyd in verdünnter Schwefelsäure so anspräche, dass sie das Oxydationspotential zeigte, ist bisher nicht bekannt. Ich habe indessen geglaubt, den Wert $-1,7$ Volt (absolute Zählung) unter die Reihe der gemessenen Potentiale aufnehmen zu dürfen auf Grund der Beobachtung, dass man ihn leicht erhält, wenn man die Lösung des Hydroperoxydes in Schwefelsäure anders bereitet. Die gewöhnliche Art ihrer Herstellung besteht darin, dass man Hydroperoxyd zu verdünnter Schwefelsäure setzt. Mischt man aber 30 prozentige Lösung von Hydroperoxyd (käuflich, rein von E. Merck, Darmstadt) mit konzentrierter Schwefelsäure unter sorgsamer Eiskühlung und verdünnt hiernach, so erhält man eine Lösung, welche mit jener Veränderlichkeit,

1) Thermochem. Untersuchungen, Leipzig 1882, **II** 449 ff.

2) Allgemeine Chemie **II**, 1, 955 (1893). — Grundriss d. allgem. Chemie (1899), III. Aufl., S. 281.

1) Diese Zeitschrift **7**, Heft 31 (1901).

Nr.	I. Vorgang	II. Wärme pro Valenz	III. Volt, berechnet nach Thomsons Regel	IV. Volt, gemessen
1	$MnO_4' + 8H^{\cdot} + 5\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + H_2O$	40468	$-1,75$	$-1,76$
2	$CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3\ominus = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4H_2O$	40300	$-1,74$	$-1,40$
3	$MnO_2 + 4H^{\cdot} + 2\ominus = Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O$	34594	$-1,50$	$-1,63$
4	$FeCy_6''' + \ominus = FeCy_6''''$	26900	$-1,16$	$-0,713$
5	$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus = 2H_2O$	46200	$-2,00$	$-1,70$
6	$Cl_2 + 2\ominus = 2Cl'$	39900	$-1,73$	$-1,675$ (25° C.)
7	$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus = Fe^{\cdot\cdot}$	12100	$-0,52$	$-0,987$ (17° C.)
8	$Cu^{\cdot\cdot} + \ominus = Cu^{\cdot}$	circa Null	$-0,0$	$-0,79$ (25° C.)

welche durch Konzentrationsverhältnisse bedingt ist, das Potential von —1,7 an platiniertem Platin aufweist. Auf das Einzelne der Sache soll später eingegangen werden. Hier wird es genügen, zu bemerken, dass man auf diese Weise aus gegebenen Mengen Hydroperoxyd, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure je nach der Reihenfolge des Zusammenbringens zwei Lösungen erhält, die eine mit einem Potential unter dem Sauerstoff, die andere mit einem Potential, welches entsprechend darüber liegt. Nach v. Baeyer und Villiger[1]) ist die Lösung mit dem hohen Potential als eine solche von verdünnter Caroscher Säure zu bezeichnen. Es ist gewiss, dass sie nicht identisch mit einer gewöhnlichen Lösung von Hydroperoxyd ist. Die Promptheit, mit der sie gegen Jodkalium reagiert, die relative Beständigkeit, die sie gegen Permanganat hat, kennzeichnen das zur Genüge. Indessen steht sie zweifellos mit dem Oxydationsmittel Hydroperoxyd in dem innigsten Zusammenhang. v. Baeyer und Villiger geben ihr die Formel: $H - SO_4 - OH$, so dass sie als ein gemischtes Anhydrid der Schwefelsäure mit der Säure Hydroperoxyd — denn dass Hydroperoxyd eine Säure ist, haben Bredig[2]) und Calvert[3]) zur Evidenz gezeigt — sich betrachten lässt. Bose[4]) wie Wilsmore haben interessante Beobachtungen darüber gemacht, dass an der Sauerstoffelektrode beim Zuwarten ein Potentialanstieg und eine Bildung von Hydroperoxyd zu beobachten sind. Ich möchte darauf hinweisen, dass es nicht nötig ist, daraus mit Bose zu schliessen, dass in diesem Falle ein neues, von dem bekannten verschiedenes Hydroperoxyd entstanden ist, welches dieses Oxydationspotential verursacht. Denn die Sache kann so liegen, dass hier Hydroperoxyd neben Caroscher Säure vorhanden ist. Solche Lösungen kann man sich leicht herstellen, indem man die beiden Flüssigkeiten mischt, welche man erhält, wenn man Hydroperoxyd einmal in konzentrierte Schwefelsäure einträgt und danach verdünnt, das andere Mal mit verdünnter Säure zusammenbringt, ja man hat sie ohne weiteres vor sich, wenn man im ersteren Falle beim Eintragen des Hydroperoxydes in die konzentrierte Säure nicht sorgsam genug kühlt. Eine derartige gemischte Lösung erlaubt den chemischen Nachweis des Hydroperoxydes und den physikalischen des hohen Potentials am platinierten Platin. Man kann versuchen, eine Sauerstoffelektrode ohne Sauerstoff mit ihrer Hilfe darzustellen, indem man sie so wählt, dass sie gleiche Mengen des Hydroperoxydes in der gewöhnlichen Form und in Form der Caroschen Säure enthält. Dieser Versuch fällt aber nicht befriedigend aus und belehrt zugleich, wie es kommt, dass man Hydroperoxyd zugegen haben und doch ein hohes Potential beobachten kann. Um das Resultat, das sich ergiebt, mit einem Wort zu beschreiben, so sieht es sich so an, als ob das Hydroperoxyd an der Berührungsfläche Lösung: Elektrode sehr rasch verschwände (durch Katalyse) und deshalb seinen erniedrigenden Einfluss auf das Potential neben dem erhöhenden Einfluss der an der Elektrode stabileren Caroschen Säure nicht zur entsprechenden Geltung brächte. Rührt man kräftig, so wird demgemäss das Potential hinabgedrückt, aber eine ruhige Einstellung tritt dann nicht ein.

Die Gleichung, aus welcher die Wärme berechnet ist, lautet in der Tabelle

$$H_2O_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\ominus = 2\,H_2O.$$

In der That käme man zu einem unverwendbaren Wert, wenn man schreiben wollte

$$H_2O_2 + 2\ominus = 2\,OH'.$$

Denn da das Potential in saurer Lösung gemeint, bezw. gesucht ist, so besteht der Vorgang nicht bloss in einer Bildung von OH'-Ionen, sondern dieser Bildung folgt ihr Zusammentritt mit $H^{\cdot}$-Ionen zu undissociiertem Wasser auf dem Fusse, wobei zufolge dem Wasserdissociations-Gleichgewicht kein Arbeitsverlust erfolgt. Deshalb ist hier für die Wärme des Vorganges nicht der der zweiten Gleichung entsprechende Wert von 32500 cal pro Valenz, sondern der um die Dissociationswärme des Wassers 13700 cal höhere Wert von 46200 cal in die Tabelle gesetzt, welcher der ersten Gleichung entspricht. Diese Ueberlegung ist beim Aufstellen der Wärmegrössen stets zu beachten.

---

1) v. Baeyer und Villiger, Ber. d. deutschen chem. Ges. **33**, I, 124 und 858; II, 1569, 2479 und 2488; III, 3387.

2) Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 622 (1901).

3) Calvert, Zeitschr. f. physikal. Chemie **38**, 513 (1901).

4) Bose, Zeitschr. f. physikal. Chemie **38**, 1 (1901).

Die Wärme für den Vorgang an der Ferrocyan/Ferricyanelektrode habe ich aus der Angabe hergeleitet, dass

$$Fe(Cy_6)'''' + Br = Fe(Cy)_6''' + Br' + 2000 \text{ cal}$$

und $$Br + \ominus = Br' + 28900 \text{ cal.}$$

Das zugehörige Potential stammt aus der schönen Arbeit von Schaum[1]). Die drei letzten Wärmen entnehme ich Ostwalds Berechnung und Zusammenstellung der Ionisationswärmen, die Potentiale den angezogenen Arbeiten von Sullivan, Peters und Luther. Diese drei Potentiale und das der Ferrocyan/Ferricyanelektrode sind *epa*-Werte und die Temperatur, für die sie gelten, ist beigesetzt.

Um die Werte für *epa* von einer Temperatur auf eine andere umzurechnen, ist die Helmholtzsche Formel anzuwenden. Geht der Vorgang unter Aufnahme negativer Ladungen, wie es bei den Vorgängen der Tabelle der Fall ist, voran, also nach dem Schema

$$a' + \ominus = a'',$$

so ist nach Helmholtz

$$-E = \frac{Q}{23110} - T\frac{dE}{dT},$$

wo Q die Teilwärme pro Valenz ist. Sind alle maassgeblichen Konzentrationen gleich 1, so ist $-E = -epa$, also

$$epa_T = \frac{-Q}{23110} + T\frac{dE}{dT}.$$

Die Kenntnis von epa_T, Q und T liefert $\frac{dE}{dT}$ und die Voraussetzung, dass Q in einem begrenzten Temperaturgebiet unabhängig von T, und somit $\frac{dE}{dT}$ in diesem Gebiet konstant ist, liefert aus diesen Daten den Gang von epa_T mit wechselnder Temperatur. Die Voraussetzung, dass $\frac{dE}{dT}$ in dem betrachteten Temperaturintervall konstant ist, liefert auch

$$\frac{epa_T + \frac{Q}{23110}}{epa_{T'} + \frac{Q}{23110}} = \frac{T}{T'}.$$

Zu demselben Resultate gelangen wir mit derselben Voraussetzung, dass Q in den Grenzen T und T' konstant ist, mittels der Formel des beweglichen Gleichgewichtes. Bekanntlich liefert deren Integration mit Hilfe der gedachten Voraussetzung für Q'

$$\ln K - \ln K' = \frac{Q'}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right).$$

Nun ist $epa_T = -\frac{RT}{\nu F}\ln K$, wenn der Vorgang unter Aufnahme negativer Ladungen erfolgt, also mit Einführung elektrischen Maasses

$$\frac{ep_T}{T} - \frac{ep_{T'}}{T'} = \frac{-Q'}{0{,}2394\cdot\nu\cdot F}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right).$$

Q' bedeutet hier die Teilwärme für ν Valenzen. Setzen wir die Teilwärme für eine Valenz wie zuvor gleich Q, so wird

$$\frac{epa_T}{T} - \frac{epa_{T'}}{T'} = \frac{-Q}{23110}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right).$$

Das geht, wie man sogleich sieht, durch einfache Umformung über in

$$\frac{epa_T + \frac{Q}{23110}}{epa_{T'} + \frac{Q}{23110}} = \frac{T}{T'}.$$

Wie weit sich mit diesen Hilfsmitteln der Gang der elektrolytischen Potentiale stimmend berechnen lässt, hängt natürlich von dem Maasse der Brauchbarkeit ab, das im einzelnen Falle den gemessenen Zahlen innewohnt.

(Eingegangen: 14. November.)

1) Diese Zeitschrift 5, 316.

REPERTORIUM.

NEUERE WASSERKRAFTANLAGEN.

(Ein Auszug aus der technischen Litteratur.)

Von *H. Mahn*, Karlsruhe.

Die Ausnutzung des Wassers als Triebkraft für industrielle Anlagen hat mit den Fortschritten, welche die Technik des Motorenbaues und die Anwendung hochgespannter Ströme in der letzten Zeit gemacht hat, in einem solchen Maasse zugenommen, dass eine Uebersicht über die bemerkenswertesten Veröffentlichungen in der technischen Litteratur dem Leser dieser Zeitschrift willkommen sein dürfte. Ich folge daher gern der Aufforderung der Schriftleitung, alljährlich einige Berichte über diesen für jeden Elektrochemiker höchst wichtigen Gegenstand zu erstatten, wobei hauptsächlich, jedoch nicht allein, die für die elektrochemische Industrie

erbauten Wasserkraftwerke in ihren Hauptabmessungen und wichtigsten Einzelheiten entsprechend ihrer industriellen Bedeutung beschrieben werden sollen. Es ist wohl ohne weiteres klar, dass hierbei entsprechend dem geographischen Charakter Deutschlands — zur Hauptsache ein Flachland mit träge fliessenden Strömen, nur wenigen, schmalen Gebirgsketten mit kurzen, meist wasserarmen Flussläufen — wenig inländische, dagegen um so mehr ausländische Werke hervortreten werden.

Eine grössere, sehr verdienstvolle Arbeit allgemeinen Inhalts ist in den Annales des ponts et chaussées 1900 (2. trimestre) veröffentlicht. Der Oberingenieur René Tavernier, welcher im Auftrage des französischen Ministers der öffentlichen Arbeiten 1898 an Ort und Stelle eingehende Studien über die gesamten Wasserverhältnisse des Alpengebietes, soweit die Schweiz, Frankreich und Oberitalien in Frage kommen, gemacht hat, legt hier die Resultate derselben in höchst anregender und geistvoller Weise nieder, und zwar beschränkt er sich nicht nur auf die rein technischen Fragen und umfangreiche statistische Aufstellungen, sondern macht auch nach seinem im Auslande gesammelten Material Vorschläge über die rechtliche Gestaltung der Wasserkraftausnutzung in Frankreich. Tavernier zieht nur die sogen. grossen Wasserkräfte von 200 PS und mehr in den Kreis seiner Betrachtungen, die kleineren scheidet er, weil nach dem heutigen Stande der Grossindustrie und bei dem stetigen Abnehmen der Kleinbetriebe nicht mehr wirtschaftlich rationell, ohne weiteres aus. Bereits ausgenutzt sind nun durch derartige Kraftwerke in Italien rund 300000 PS, in der Schweiz und dem alpinen Frankreich je rund 200000 PS, während die noch schlummernden Kräfte nach neueren statistischen Angaben in Oberitalien 2640000 PS, in Frankreich sogar 3000000 PS bei Niedrigwasser (N. W.) und 5000000 bei Hochwasser (H. W.) betragen sollen. Für die Schweiz sind von dem Ingenieur Lauterburg die betreffenden Zahlen zu 250000 bei N. W. und 500000 bei M. W. (Mittelwasserstand) angegeben. Die um das Zehnfache grösseren Zahlen für Italien und Frankreich gegenüber der Schweiz erscheinen auf den ersten Blick vielleicht sonderbar, da man in einem Gebirgslande wie der Schweiz die meisten Wasserkräfte erwartet, die Richtigkeit derselben leuchtet indes sofort ein, wenn man bedenkt, dass die Wasserkräfte zur Hauptsache an dem Abfall des Gebirges in die Ebene vorhanden sein müssen, wo die Wassermengen bereits mehr konzentriert sind, nicht aber im Innern der Gebirgsstöcke. Wenn nun auch ein ziemlich grosser Prozentsatz dieser noch unausgenutzten Energie wegen ungünstiger örtlicher Verhältnisse sich nicht rationell verwenden lassen wird, so bleiben doch immerhin, besonders für Frankreich und Italien, noch so ungeheure Werte über, dass die Industrie nicht zögern wird, baldigst an die Aufschliessung derselben zu gehen. Ebenso besitzt der Staat, als wasserrechtlicher Eigner, in diesen Wasserkräften ein grosses, sehr bald gute Zinsen bringendes Kapital. Bedingung für ihren Ausbau ist dabei — jedenfalls solange noch genügend Kohle als Kraftquelle vorhanden ist —, dass die kapitalisierten Anlage- und Unterhaltungskosten sich niedriger stellen als diejenigen einer Dampfmaschinenanlage. Aus den sehr ausführlichen Kostenangaben Taverniers sei hervorgehoben, dass die Gewinnungskosten der Krafteinheit, d. h. der Pferdestärke, gemessen auf der Turbinenwelle, entsprechend den verschiedenartigen lokalen Verhältnissen bedeutend, und zwar von 100 bis zu mehreren 1000 Frcs. schwanken; in Savoyen rechnet man beispielsweise allgemein 300 Frcs. als Höchstgrenze für noch rentable Anlagen, als Durchschnittswert dagegen nur 100 Frcs. Die effektiven Jahreskosten — 8 % Verzinsung und Amortisation, 2 % Unterhaltungs- und Betriebskosten — schwanken entsprechend zwischen 10 und 200 Frcs. Transport der Energie auf grössere Entfernung verteuert natürlich die Kosten sehr. Ueber die Mietspreise einer PS, gemessen auf der Turbinenwelle, sei noch angegeben, dass in der Schweiz 100 Frcs., in Oberitalien noch mehr, in Savoyen dagegen nur 40 bis 50 Frcs. bezahlt werden. Die Kosten einer Dampfmaschinen-Pferdestärke stellen sich durchweg bedeutend höher[1]). Tavernier behandelt dann die als Absatz der gewonnenen Energie in Betracht kommenden Industrieen, unter denen die elektrochemische eine nicht unbedeutende Stelle einnimmt. In der Nutzanwendung seiner im Auslande gesammelten Beobachtungen auf das französische Alpengebiet verlangt er schliesslich einen Aufwand von $^1/_5$ PS pro Kopf der Bevölkerung für allgemeine Zwecke; der noch verbleibende grössere Restteil soll erst der Industrie zu gute kommen. Aus dem interessanten Schlusskapitel über die Wassergesetze und -Rechtsverhältnisse verdient die Thatsache Erwähnung, dass in Italien die Konzessionen zur Ausnutzung der als staatliches Eigentum geltenden Wasserkräfte auf 30 Jahre ausgestellt werden; eine Verlängerung auf weitere 30 Jahre erhält der Pächter nur, wenn er sich der vom Staate in Interesse der Landes- oder Gewässermelioration geforderten Konzessionsänderung unterwirft. In der Schweiz liegen die Rechtsverhältnisse so, das jeder einzelne Kanton das Eigentumsrecht der Wasserkräfte inne hat. Trotz verschiedentlicher Bemühungen ist es der

1) Vergl. den Aufsatz über „Kosten der Krafterzeugung" in Jahrgang 1897 dieser Zeitschr. Nr. 7.



gemeinsamen Bundesregierung nicht gelungen, die Kantone auf dieses Besitzrecht zu Gunsten des Gesamtstaates zum Verzicht zu bringen. Bis ins einzelne gehende Vorschläge über künftige Ausgestaltung der französischen Wassergesetzgebung schliessen die umfangreiche, hohes Interesse verdienende Studie Taverniers ab.

Eine weitere, sehr ausführliche Arbeit eines deutschen Ingenieurs über die Wasserkraftverhältnisse der Alpen (einschliesslich der Tiroler Alpen) und Skandinavien ist in der Zeitschrift für Bauwesen (Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin), Jahrgang 1900, Heft 9—12 und 1901, Heft 1—3 abgedruckt. Professor Holz, Aachen, der die betreffenden Gebiete ebenfalls auf einer Studienreise besucht hat und mehrfach gutachtlich in Wasserkraftanlagen daselbst thätig gewesen ist, behandelt in dieser, auch als Sonderdruck erschienen Abhandlung, deren Studium jedem Ingenieur und Elektrochemiker angelegentlichst empfohlen werden kann, besonders die technischen Einzelheiten der meisten neueren Kraftwerke im Gegensatz zu der vorerwähnten, hauptsächlich statistischen Arbeit. Aus dem reichen Inhalt, der durch eine grosse Anzahl trefflicher Abbildungen und Zeichnungen unterstützt wird, seien die bemerkenswertesten Angaben und Zusammenstellungen hier hervorgehoben. Holz bespricht zunächst in einer allgemeinen Einleitung die verschiedenen Arten der Flussthäler, in denen Wasserkräfte gewonnen werden können, und unterscheidet dabei „Stufenthäler“ und „ausgeschliffene Thäler“, d. h. solche, bei denen durch die Erosion ein kontinuierliches Sohlengefälle im Gegensatz zu dem sprungweisen der Stufenthäler bereits geschaffen ist. Für Wasserkraftanlagen sind die letzteren offenbar, da die zu gewinnende Kraft in direktem Verhältnis zu dem Produkt: Wassermenge mal Gefällhöhe steht, wegen der bereits von der Natur besorgten Konzentration des Wassergefälles die günstigeren; sie finden sich in Skandinavien in ausgesprochenem Maasse noch von der Quelle bis zur Mündung der Flüsse, während sie im Alpengebiet nur noch streckenweis, besonders unterhalb der durch die Seeen bezeichneten Vorstufen zu finden sind (z. B. im Rhein bei Schaffhausen, Rheinfelden und Lauffenburg). Die geologischen Verhältnisse der skandinavischen Halbinsel sind wohl ziemlich bekannt; die Wasserscheide läuft rund 1000 m über dem Meeresspiegel in geringer Entfernung (100 bis 160 km) von der Westküste und bildet im nördlichen Teile, etwa bis Trondjhem südwärts, zugleich die Landesgrenze der beiden Reiche Schweden und Norwegen. Der Ostabhang ist flach abgedacht und bedeutend breiter als der westliche, bei dem der Abfall zum Meere in den steilen, oft senkrechten Wänden der das Land in viele einzelne Abwässerungsgebiete zerreissenden, landschaftlich grosse Reize bietenden Fjorde geschieht; südlich von Trondjhem gehört ein Teil des Ostabhanges noch zu Norwegen. Die Niederschlagsverhältnisse, welche durch die Grösse der abfliessenden Wassermengen die Grösse der nutzbar zu machenden Energie direkt bestimmen, sind sehr wechselnde. Die jährlichen Regenhöhen schwanken im Mittel von 400 bis 2500 mm. Die Verluste beim Abfluss sind nicht sehr hoch. Bemerkenswert ist die grosse Zahl von Seeen, die als Abflussregulatoren dienen und infolgedessen das Verhältnis des Hochwassers zum Niedrigwasser verkleinern. Da bei einem Kraftwerk mit dauerndem Betriebe das Minimum der jederzeit verfügbaren Pferdestärke von dem N. W.-Quantum des betreffenden Flusses abhängt, so ist der Vorteil dieser Seeenkette ein nicht zu unterschätzender. Ein Vergleich der Wasserkraftstellen der östlichen und westlichen Abdachung der Halbinsel fällt nun wesentlich zu Gunsten der ersteren aus, einmal wegen der dem Westen fehlenden Seeen, sodann wegen der bedeutend grösseren Flussgebiete und dementsprechend grösseren Wasserabflussmengen, und endlich wegen der besseren Lage der einzelnen Gewinnungsorte zu den Hauptverkehrspunkten. Das noch zum Ostabhang gehörige Südnorwegen, besonders die Umgebung von Christiania, zeichnet sich durch eine bedeutende Anzahl konzentrierter Wassergefälle aus, in denen noch ungeheure Kraftwerte schlummern. Die Wasserfälle haben durchweg 20 bis 50 m, einige sogar noch mehr Höhe, und Holz giebt in einer tabellarischen Zusammenstellung die in 30 bis 50 km Entfernung von Christiania noch unausgenutzt liegenden Wasserkräfte bei N. W. zu 92000 PS im Gebiete des Glommen und 28000 PS in dem des Drammenflusses an. Die Kosten für den Ausbau einer Pferdestärke haben bei den bisherigen Ausführungen rund 200 Mk. betragen, teilweise noch weniger; die Kraftmenge der meisten Werke betrug zu der Zeit, in der Holz Skandinavien bereiste, 1000 bis 6000 PS. Bekanntlich trägt man sich in Schweden mit dem Gedanken, als Triebkraft für die Eisenbahnen des Landes — jedenfalls für den Personenverkehr — Elektrizität durch Wasserkraftausnutzung zu verwenden; sicherlich wird man in diesem Falle Centralen von beträchtlich grösserer Leistung als bisher bauen. Die gewonnene Kraft wurde bisher, wie es bei dem Holzreichtum des Landes natürlich ist, hauptsächlich zur Herstellung von Holzschliff und Cellulosen benutzt, indessen sind auch eine grosse Anzahl anderer Rohstoffe in genügender Menge vorhanden, wie Kalk, Thon, Torf, und besonders Erze, so dass die neuerdings angelegten und geplanten Werke der elektrochemischen Industrie dienen. Ausser der Herstellung von Calciumcarbid und Aluminium ist ein spezieller Zweig dieser elektrochemischen



Industrie die Gewinnung von Torfkohle und andern Erzeugnissen aus dem Torf, wie sie z. B. in der Nähe von Bergen betrieben wird. Ueber die baulichen Anlagen der Kraftwerke, welche aus einem Stauwehr mit der Wasserentnahmevorrichtung, den Wasserleitungen zu und von der Maschinenanlage und lestzterer selbst bestehen, sei erwähnt, dass die Stauwerke durchweg aus einem festen und einem darauf erbauten beweglichen Wehr (Nadelwehr) bestehen; eiserne Druckleitungen sind in sehr grossen Abmessungen, bis zu 5,1 m Durchmesser, zur Verwendung gekommen (Fig. 378). Die Wasserkraftmaschinen sind grösstenteils Kapselturbinen schwedischer und deutscher Herkunft, bei denen sich das Druckrohr direkt an das Gehäuse setzt, während die durchweg auf die Turbinenwelle gekuppelten Dynamos mit Hochspannung arbeiten. Eine Reihe der hervorragendsten Anlagen sind dann von Holz im einzelnen besprochen; die wichtigsten Angaben über dieselben mögen kurz in folgender Tabelle zusammengestellt werden.

Zweifellos die bedeutendste Wasserkraftanlage Norwegens, vielleicht die grösste derartige Anlage Europas ist diejenige der Aktien-Gesellschaft Hafslund beim Sarpsfos mit vorläufig 24000 PS. Das Normalgefälle beträgt rund 18 m, die erzeugte Kraft -- ausgenutzt werden nur 17000 PS — dient vor allem zur Carbidproduktion (Jahresleistung 5000 Tonnen), ferner sind viele Ziegeleien und andere industrielle Werke angeschlossen. An Turbinen sind sechs à 1400 PS, vier à 2000 PS und zwei à 300 PS aufgestellt, die Dynamos mit 5000 Volt Hauptspannung sind direkt auf die senkrechte Turbinenwelle gekuppelt (Fig. 379 und 380). Endlich sei über die bekannten Trolhättanfälle noch erwähnt, dass jetzt nur 3000 bis 5000 PS daselbst ausgenutzt werden, bei dem vorhandenen N.W.-Quantum von 188 cbm/sek. indes 61000 PS, bei M. W. entsprechend den abfliessenden 512 cbm/sek. sogar 167000 PS erzielt werden können.

Bei der Betrachtung der Wasserkraftwerke des Alpengebiets stellt Holz fest, dass nördlich und südlich der Wasserscheide bis zu der Seeenkette entsprechend dem starken Gefälle durchweg Hochdruckwerke, d. h. solche mit einem Nutzgefälle von 50 bis 550 m, unterhalb der Seeenstufe dagegen Niederdruckwerke mit 2 bis 12 m Gefälle vorhanden sind. Werke mit mittlerem Nutzgefälle, von 20 bis 40 m, wie in Skandinavien allgemein, kommen höchst selten vor. Die bedeutendsten der besprochenen Kraftwerke sind in ihren Hauptdaten in den beiden Tabellen auf S. 1057 und 1058 zusammengestellt.

Bezeichnung des Werkes	Benutzter Wasserlauf	Nutzgefälle Meter	Gewonnene Pferdestärken	Art des Stauwerkes	Durchmesser der Rohrleitung Meter	In Betrieb seit
1. Storemöle[1]) bei Bergen . .	—	150	300	Staudamm aus Trockenmauern mit Torfdichtung	0,60	—
2. Bogemöle bei Vaxdal	—	13	525	desgl. ohne Torfdichtung	1 à 1,00 1 à 0,60	—
3. Dale	Bergdalselv	66	1800	—	1,26	—
4. Ulefos	Skienfluss (Bandak-Skienkanal)	10	2000	festes Steinkistenwehr mit Nadelwehr auf der Krone	4,1	1896
5. Löveid	desgl.	8	4000	Steinkistenwehr	5,1	—
6. Skien	desgl.	4,3	5000	Nadelwehr	—	—
7. Bergfos	Randselv	5,0	1000	Steinkistenwehr mit Dammbalkenaufsatz	5 à 1,20	—
8. Violfos	desgl.	18,3	3000	desgl. mit Nadelwehraufsatz	3,70	—
9. Hönefos	Bägnafluss	19	4000	festes Ueberfallwehr	1 à 3,00 1 à 2,70	1896
10. Hofsfos und Hensfos . . .	desgl.	24, bezw. 27	4000 5000	—	—	—
11. Embretsfos . . .	desgl.	14	5000	festes Ueberfallwehr	3 à 2,00	im Jahre 1896 abgebrannt
12. Kongsfos	Simoafluss	16	1000	niedriges Ueberfallwehr		
13. Haugsfos	desgl.	33	1000	(desgl.)	1,25	
14. Kykkelsrudfos	Glommen	14,2 bis 18,7	28000	fester Damm mit Nadelwehraufsatz	—	noch im Bau
15. Sarpsfos	desgl.	18	17000 (24000)	nicht vorhanden	6 à 3,00 1 à 1,60	1899

1) Möle = Mühle, fos = Wasserfall.



a) Hochdruckwerke.

Bezeichnung des Werkes	Benutzter Wasserlauf	Nutzgefälle Meter	Gewonnene Pferdestärken	Art des Stauwerkes	Durchmesser der Rohrleitung Meter	In Betrieb seit
1. E. W. an der Sihl	Sihl (Nebenfl. der Limmat)	77,0	1600	Betonwehr und Staudamm	1,40	1895
2. E. W. am Etzel . .	desgl.	480	55000	—	—	geplant
3. K. W. im Val de Travers bei Neuchatel	Reuse	230	10000	Entnahme in vier Stufen ohne Wehr	1,10, 1,20 und 1,60	1887
4. E. W. Davos	Sertig-Bach	100	250 — 800	—	0,70	1899
5. K. W. Gastein . . .	Gasteiner Aache	96	7500	Betonwehr	1,90	1898
6. E. W. Meran-Bozen	Etsch	70	6000 bis 7200	desgl.	3,00	1898
7. Brennerwerke bei Matrei	Sill	82	6000	festes Granitwehr	2 à 1,50	1900

Die gewonnene Energie wird teils zur Erzeugung von Licht und Kraft in weiterem Umkreise der Kraftgewinnungsorte, d. h. in Entfernungen bis zu 40 km und mehr, verwandt, wobei Hochspannungen bis zu 15000 Volt vorkommen, teils unmittelbar am Gewinnungsorte den Zwecken der elektrochemischen Industrie dienstbar gemacht.

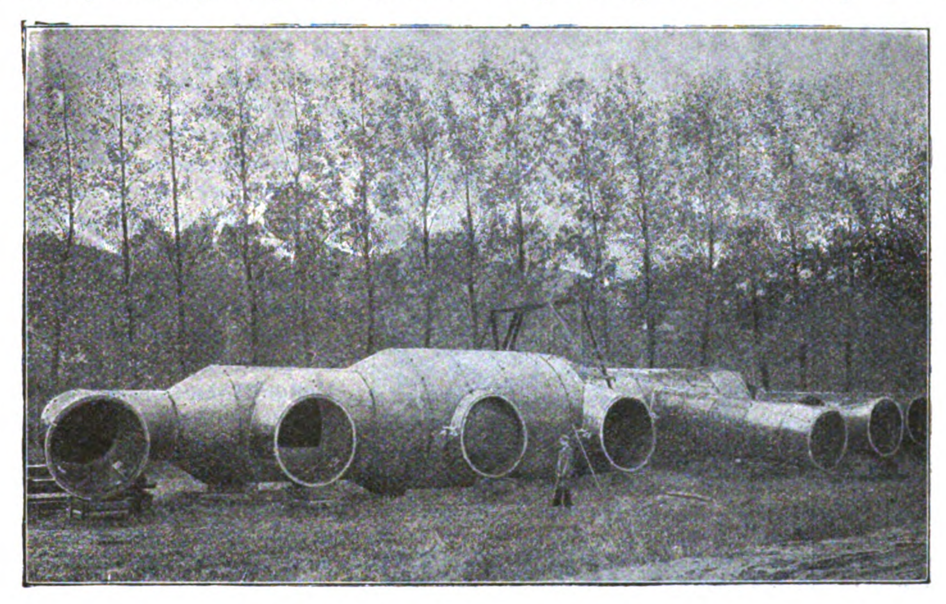


Fig. 378. Verzweigung eines Druckrohres.

Die massiven Bauteile sind fast überall aus Beton hergestellt, der dort, wo er dem Anprall des Wassers oder von Schwimmkörpern ausgesetzt ist, durch eine Holzschalung geschützt wird. Die Druckleitungen zu den Turbinen sind teils schmiedeeiserne Rohre bis zu 2,5 m Durchmesser, besonders häufig aber auch ausgesprengte Stollen mit Betonauskleidung. Die Turbinen selbst haben bei den Hochdruckwerken meist wagerechte Wellen und eine Maximalleistung von 1200 PS. Bei den Niederdruckwerken kommen zur Hauptsache die vertikalaxigen Formen der Jouval- und Francis-Turbinen mit Saugwirkung zur Anwendung. Auf eine selbstthätige Regulierung wird bei allen Turbinen sehr grosser Wert gelegt. Die Dynamos sitzen überall direkt auf der Turbinenwelle, doch ist bei den schneller laufenden Hochdruck-Turbinen eine elastische Kuppelung eingeschaltet. Die Dynamos der Niederdruckwerke haben zur Erreichung einer möglichst grossen Umfangsgeschwindigkeit sehr grosse Durchmesser (in Rheinfelden z. B. 6 m) und sind über dem Flur des Maschinenhauses angebracht, die Turbinen direkt unter demselben. Von den Hochdruckwerken sind die Kraftwerke des Val de Travers bei Neuchatel am bemerkenswertesten, da sie gleichsam aneinander gekuppelt sind, d. h. das Abwasser des höher gelegenen Werkes geht ohne längeren Aufenthalt im Flussbette sofort

b) Niederdruckwerke.

Bezeichnung des Werkes	Benutzter Wasserlauf	Nutzgefälle Meter	Gewonnene Pferdestärken	Art des Stauwerkes	In Betrieb seit
1. Kraftwerk der Stadt Zürich	Limmat	1,5—3,0	600—1200	Nadelwehr	1892
2. Elektrizitätswerk Rathausen bei Luzern	Reuss	4,12—4,82	1200—1500	nur bei N. W. Klappenwehr	1891
3. E. W. Zufikon-Bremgarten	Reuss	5,15—5,33	1300	desgl. von 1,2 m Stau	1894
4. E. W. Wynau	Aare	3—4,0	3000	Schützenwehr (Tafeln von 4,6 × 2,36 m)	1896
5. Kraftwerk Rheinfelden	Rhein	2,81—4,89	16000	Beton-Grundwehr	1898
6. E. W. Lyon	Rhône	10—12	20000	—	—
7. E. W. Chèvres bei Genf	Rhône	4,5—8,5	12000	Schützenwehr mit sechs Schützen von 8,5 × 11,5 m	1896
8. K. W. La Colouvrenière bei Genf	Rhône	1,7—3,7	3800	Jalousiewehr	1888

wieder als Triebwasser in den Oberwasserkanal des nächst tieferen Werkes. Das Wasser wird von der in den Neuchateler See mündenden Reuse auf einer 6 km langen, 270 m Gefälle überwindenden Stromschnellstrecke entnommen. Die vier Kraftwerke Plan de l'eau, Champ du Moulin, Combe Garrot und Usine de Clées versorgen die Umgegend mit Licht und Kraft für Gewerbebetriebe; ausserdem dienen sie zum Antriebe von Pumpmaschinen für Wasserversorgungen. Von den vorgesehenen 10000 PS sind bisher 5250 ausgebaut. Interessant ist die Angabe, dass der Jahresmietspreis einer Pferdestärke bei Abgabe von nur $^1/_{10}$ PS 400 Frcs., bei 40 PS dagegen nur 164 Frcs. beträgt. Im Falle einer Ueberschreitung der auf 3300 Arbeitsstunden bemessenen Jahresleistung sind prozentualiter kleine Zuschläge zu entrichten. Eine eingehende Beschreibung der ebenfalls sehr interessanten, man kann wohl sagen: mustergültigen Brennerwerke bei Matrei ist von dem entwerfenden und ausführenden Ingenieur O. von Miller-München bereits in einem Aufsatze im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift gegeben.

Fig. 379. Turbinenrohre in Hafslund.

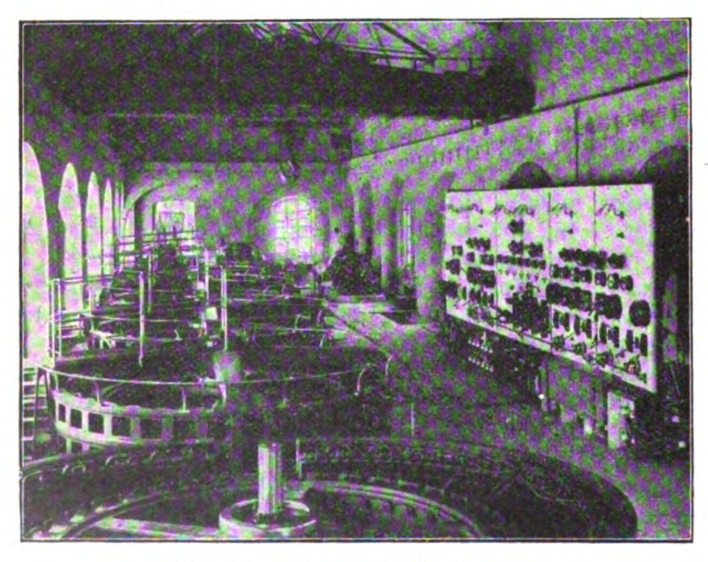


Fig. 380. Dynamoraum in Sarpsfos.

Von den Niederdruckwerken des Alpengebietes verdienen diejenigen von Rheinfelden und Chèvres bei Genf eine kurze Würdigung. Ersteres ist mit einer Leistung von 16000 PS zur Zeit das grösste deutsche Wasserkraftwerk und nutzt eine 1 km lange Stromschnellenstrecke des Oberrheins zwischen Schaffhausen und Basel mittels eines 1 km langen Oberwasserkanals von 50 m Breite und 4 m Tiefe aus. 20 Turbinen à 840 PS erzeugen in dem parallel zum Strom gestellten Maschinenhause die Kraft, deren Ueberschuss über 16000 PS für die

Erreger der Dynamos verwandt wird. Die Turbinen sind in der Mehrheit als Doppelturbinen konstruiert, die auf der 15 m hohen Turbinenaxe übereinander angeordnet sind (Fig. 381 und 382). Die erzeugte Kraft wird fast nur für elektrochemische Zwecke verwandt, und zwar von der Gesellschaft für Aluminiumindustrie, Neuhausen, die auch einen Teil des Rheinfalls bei Schaffhausen oder richtiger Neuhausen benutzt. In Chèvres werden in dem der Stadt Genf gehörenden Werke normal 12000 PS gewonnen; zu Zeiten des N. W., wo diese Leistung nicht ganz erreicht wird, stehen 120 cbm/sek. und 8,5 m Gefälle, bei H. W. 280 bis 300 cbm/sek., bezw. 4,5 m zur Verfügung. Von den 15 Turbinen zu je 800 bis 1200 PS Einzelleistung weist ein Teil dieselbe Form wie die Rheinfeldener Doppelturbinen auf, die Dynamos haben 4,5 m Durchmesser und beweglichen äusseren Ring. Hervorragendes Interesse bietet bei der gesamten Anlage die Art des Stauwehres, eine riesige Schützenwehrkonstruktion mit sechs eisernen Schütztafeln von je 8,5 m Höhe, 11,5 m Breite und 50000 kg Gewicht, die zwischen Betonpfeilern so eingehängt sind, dass sie trotz des 360 Tonnen betragenden Wasserdruckes durch zwei Mann leicht gehoben werden können (Fig. 383).

Aus dem reichen Inhalte der umfangreichen Holzschen Abhandlung liesse sich hier noch manches Interessante mitteilen, wenn ich nicht fürchten müsste, den Rahmen dieses kurzen Inhaltsauszuges zu überschreiten; jedem Gelehrten und Techniker, der sich ein Bild vom heutigen Stande der Wasserkraftgewinnung und ihrer technischen Einzelheiten verschaffen will, sei das Studium der sehr klaren und übersichtlichen Arbeit warm empfohlen.

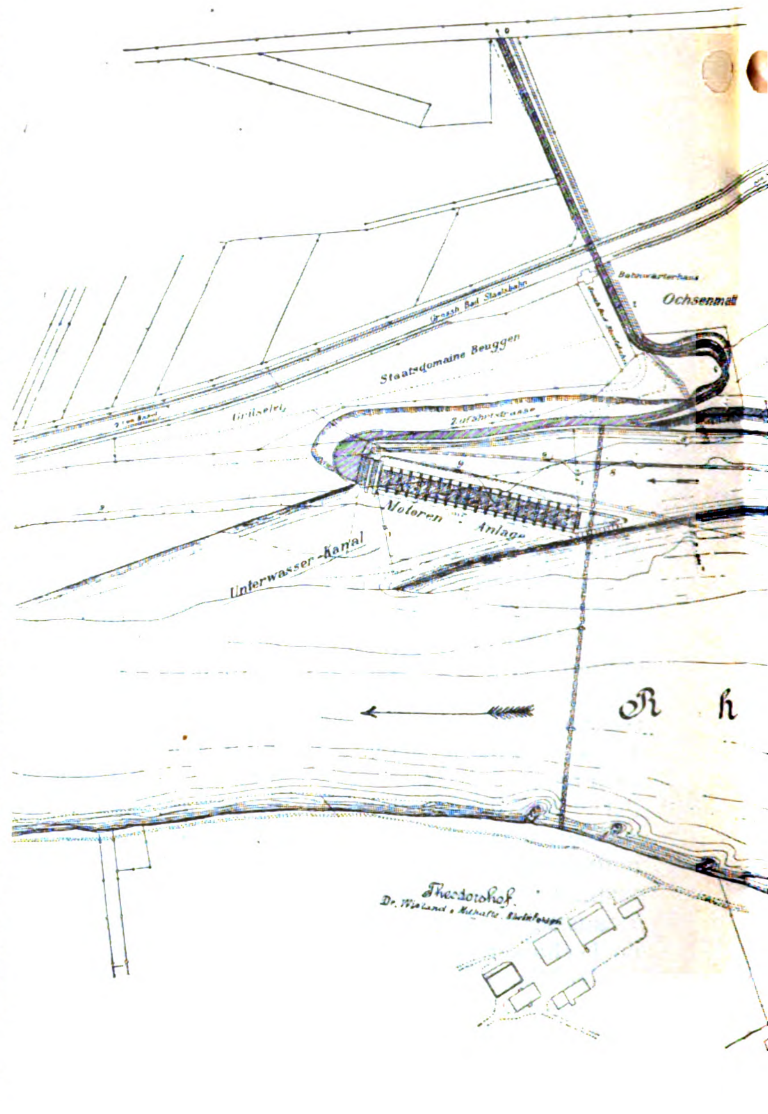
Eine ganz neue deutsche Anlage beschreibt die Zeitschrift „Die Elektrizität" vom 8. Juni 1901. Es handelt sich um die Lech-Elektrizitätswerke in Gersthofen bei Augsburg, die von Lahmeyer-Frankfurt a. M. erbaut und bereits ziemlich fertiggestellt sind. Die Werke entnehmen dem Lech bei N. W. 50 cbm/sek. was mit der Gefällhöhe von 10 m eine Minimalleistung von 5000 PS ergiebt. Der Fluss wird an der Entnahmestelle von einem 80 m langen festen Wehr durchzogen, das mit einer Fischleiter, 8 m breitem Grundablass und 12,5 m breiter Flossgasse versehen ist und bei seiner Fundierung grosse Schwierigkeiten bot. Der 7,3 km lange Betriebswasserkanal liegt im Mittel 60 m vom Fluss und wird durch das in seiner Mitte liegende Kraftwerk in den Ober- und Unterwasserkanal getrennt; ersterer liegt teilweise in Aufschüttung und besitzt 35 m Spiegelbreite bei einer Tiefe, die von 2,5 m auf 3,5 m zunimmt, der Unterwasserkanal, streckenweise in 10 m hohem Einschnitt angelegt, hat 25 m Breite und 2,5 m Tiefe, die entsprechenden Wassergeschwindigkeiten sind 0,6 und 1,0 m/sek. Die Kraftcentrale, neben der eine Doppelkammerschleuse von 8,6 m Breite und 41 m Länge, mit elektrischem Antrieb der Thore, Schützen und Spille, den Schiffahrtsverkehr ermöglichen soll, hat fünf Turbinen zu je 1500 PS erhalten. Diese sind als Radial-Doppelturbinen mit horizontaler Welle ausgebildet, machen 96 Umdrehungen in der Minute und sind in den Leiträdern mit drehbaren Schaufeln ausgerüstet um die Beaufschlagung variieren und damit die Umdrehung genau regulieren zu können. Die Schützen vor den Turbinenzuflüssen lassen sich elektrisch bewegen und zeigen ihre Stellung automatisch am Schaltbrett an. Die sechs Dynamos liefern zur Hälfte Gleichstrom, und zwar drei Maschinen je 1000 KW bei 220 Volt und die drei übrigen je 1250 KW bei 5000 Volt. Die Kuppelung mit den Turbinen ist derart, dass vier Turbinen direkt zwei Gleich- und zwei Wechselstrommaschinen in fester Verbindung treiben, die fünfte kann sowohl mit der einen wie mit der andern der beiden übrigen Dynamos verbunden werden. Der erzeugte Gleichstrom wird der in der Nähe liegenden Chemischen Fabrik der Farbwerke von Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. durch unterirdische Aluminiumleitung zugeführt, während die Drehstromanlage Licht und Kraft für die Umgebung der Centrale liefern soll.

Eine neuere französische Wasserkraftanlange ist ferner von dem Ingenieur Claudet in „Le génie civil" vom 9. Februar 1901 behandelt worden. Der benutzte Flusslauf ist der Ain, ein Nebenfluss der Rhône, im besonderen die Saut-Mortier-Fälle desselben im Jura-Departement. Da der Ain bei H. W. zwar 700, bei N. W. aber nur 4 cbm/sek. führt, so wären bei dem vorhandenen Gefälle von 19 m nur rund 750 PS zu erzielen gewesen, es ist deshalb der See von Chalain, der 45 km oberhalb der Fälle in 1,3 km Abstand vom Flusse 32 m über dem Wasserspiegel desselben liegt, so durch einen Stollen angezapft worden, dass ihm in trockenen Jahreszeiten rund 20 Millionen Kubikmeter entnommen und dem Ain zugeführt werden können. Das Niedrigwasser wird auf diese Weise auf 16 cbm/sek. gebracht, so dass jederzeit mindestens 3000 PS gewonnen werden können. Von der im November 1900 in Betrieb genommenen Anlage sind nun das 10 m hohe massive Stauwehr, das einen Schiffsdurchlass enthält, ferner die Wasserleitung zum Turbinenhause und letzteres selbst in den Einzelheiten beschrieben und durch diverse Abbildungen dargestellt. Die Druckrohre speisen mit je 1,7 m Durchmesser je eine 700 PS-Turbine von Piccard und Pictet; die Dynamos von der Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich, sind direkt auf die horizon-

talen Turbinenwellen gekuppelt und erzeugen einen Wechselstrom von 7500 Volt, der die Ortschaften und industriellen Anlagen der Umgebung mit Licht und Kraft versorgt.

Die grössten und bedeutendsten aller Kraftwerke findet man in Amerika, dem Lande der riesenhaften Dimensionen und der kühnsten Konstruktionen. Mit dem gewaltigen Industrieaufschwung der allerletzten Jahre, der eine immer drohendere Gefahr für ganz Europa wird, hat auch die Ausnutzung der Wasserkräfte gleichen Schritt gehalten und eine grosse Zahl von Kraftwerken, die zum Teil die kontinentalen an Leistungsfähigkeit weit übertreffen, sind in verhältnismässig kurzer Zeit „drüben“ entstanden. Aus englischen und amerikanischen Zeitschriften seien daher hier noch einige Angaben über einzelne dieser neueren Anlagen, die für den Elektrotechniker auch durch die bis auf 60000 Volt gesteigerte Stromspannung von höchstem Interesse sind, mitgeteilt. Der „Engineer“ vom 11. und 18. Januar 1901 bringt Nachrichten von zwei mittelgrossen Anlagen. In dem einen Falle sind die Montmorency-Fälle, welche den Abfluss des Snow-Sees in den St. Lorenz-Strom (Kanada) bilden, zur Gewinnung von vorläufig 5000 PS herangezogen, während die volle Leistungsfähigkeit der 86,6 m hohen Fälle das Doppelte beträgt. Das Druckrohr hat 795 m Länge und 2,45, bezw. 1,83 m Durchmesser, die 1000 pferdigen, schnell laufenden Turbinen eines neueren amerikanischen Systems sind insofern bemerkenswert, als sie bei halber Kraftleistung den hohen Wert von 78 % Nutzeffekt aufweisen. Die Dynamos liefern Wechselstrom zum Betriebe der Strassenbahn, sowie für Beleuchtungs- und Industriezwecke im nahen Quebeck.

Interessanter noch ist die zweite Kraftstation, am Snoqualmie-Flusse (Staat Washington) gelegen. Das Hochdruckwerk des rund 80 m hohen Falles erzielt durch Kapselturbinen 12000 PS in vier Wechselstrommaschinen zu je 3000 PS. Da es in der Nähe an grösseren Städten und Fabriken mangelt, wird der hochgespannte Strom bis zu 153 englische Meilen, d. h. 250 km landeinwärts an Dörfer, Farmen und kleinere Industriebetriebe abgegeben. Ueber die Versuche, welche an dieser Leitung bezüglich des Spannungsabfalles gemacht sind, berichtet die Elektrotechnische Zeitschrift vom 21. März d. J. nach einer amerikanischen Quelle, dass sich in dem teils aus Aluminium, teils aus Kupfer bestehenden Kabel ein Spannungsabfall von rund 25 % und ein Gesamtverlust an Leistung zwischen Generator und dem am Ende der Leitung aufgestellten Rheostat von 34,2 % ergaben. Dieselbe deutsche Zeitschrift berichtet nach dem „Western Electrician“ über kalifornische Kraftwerke, bei denen ebenfalls durch sehr hoch gespannte Ströme eine Uebertragung auf weite Entfernung erreicht,



bezw. beabsichtigt wird. Danach ist die Kraftstation zu Colgate am nördlichen Yubaflusse (Kalifornien), die bereits 1899 eröffnet wurde, auf 15000 PS vergrössert und demnächst betriebsfertig. Durch einen 12 km langen Kanal wird das Kraftwasser dem Maschinengebäude zugeleitet und treibt hier drei 3000 pferdige und vier 1500 pferdige Wasserräder der Risdon Iron Works, die direkt mit Dreiphasengeneratoren gekuppelt sind. Die Generatorspannung von 2400 Volt wird für den Stromtransport auf 24000 Volt durch Transformatoren erhöht und soll noch für eine 225 km lange Leitung nach Oakland auf 60000 Volt gesteigert werden. Die Eigentümerin des Kraftwerkes, die Bay Counties Power Company, besitzt ausserdem noch in 16 km Entfernung von Colgate ein zweites Werk, das

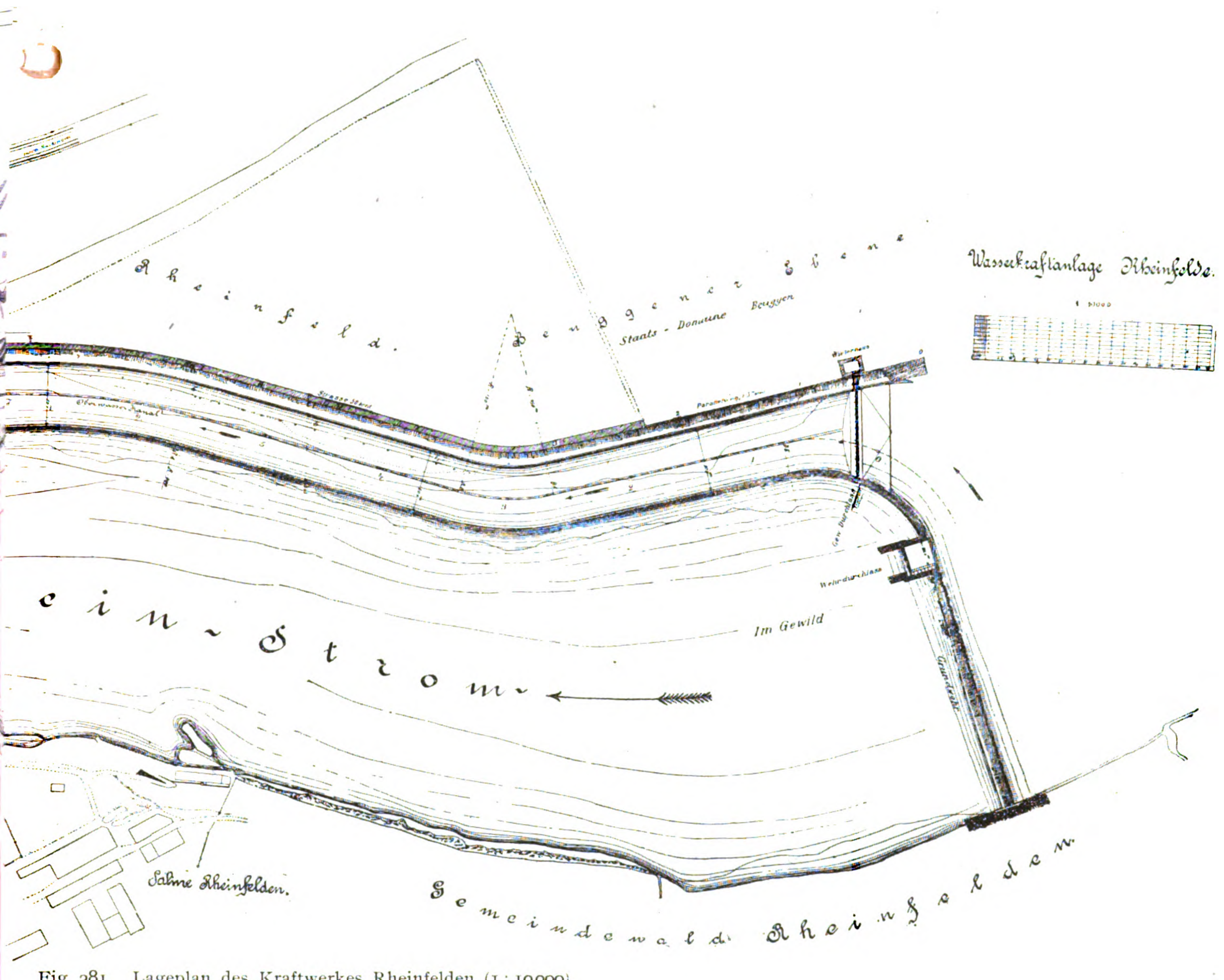


Fig. 381. Lageplan des Kraftwerkes Rheinfelden (1 : 10000).

einen 90 m hohen Wasserfall ausnutzt, und endlich ein drittes, die South Yuba-Station, durch welche zwei verschiedene Wasserfälle von 87 und 240 m Höhe erschlossen werden. Sämtliche drei Werke versorgen die Städte und eine grosse Zahl von Fabriken an der San Francisco Bay mit Licht und Kraft.

„Electrical World and Engineer" beschreibt in der Ausgabe vom 13. Juli d. J. die in Canon Ferry, Montana, gelegene Kraftstation der Missouri River Power Company in Helena, Montana. Sie diente bislang zur Licht- und Kraftversorgung von Helena und erzeugte in sechs Generatoren je 1200 PS; die Hochspannung der Leitung betrug 12000 Volt. Neuerdings wird nun noch eine 110 km lange Leitung nach der Stadt Butte gelegt, welche den auf 50000 Volt transformierten, durch vier neue Westinghouse-Dynamos erzeugten Strom auf diese Entfernung übertragen soll. Die Generator- und Gebrauchsspannung beträgt 2200 Volt. Eine kleinere Anlage von 2500 bis 3000 PS am Yaakin-Fluss bei Winston-Saben beschreibt dieselbe Zeitschrift in ihrer Nummer vom 7. September d. J. Hier ist durch einen gemauerten, quer durch den Fluss gezogenen Damm die Kraft mittels 16 Turbinen gewonnen, die zu je acht 2 Dreiphasen-Generatoren von 12000 Volt Spannung und 166 Umdrehungen treiben. Einen ähnlichen Damm beabsichtigt man auch in der Nähe von Fremont, Nebraska, über einen Nebenarm des Platte River zu ziehen (siehe „Engineering News" vom 9. August d. J.) und dadurch 30000 bis 50000 PS zu gewinnen. Es lassen sich hier

aus den oberhalb gelegenen Stromschnellen insgesamt 48 m Gefälle ausnutzen; die Gebäude der Kraftstation sollen direkt auf den 385 m langen massiven Damm gesetzt werden und die gewonnene Energie zunächst nach dem 45 km entfernten Omaha transportiert werden, wo erst die Verteilung an die einzelnen Bedarfsstellen, d. h. die Städte und Fabriken der Landschaft, vorgenommen werden soll. — Wohl die bedeutendste aller amerikanischen Wasserkraftcentralen — neben den Niagarawerken — ist die grossartige Kraftstation am St. Lorenz-Strom in der Nähe des industriereichen Massena, welche „The Iron age“ (NewYork) in ihrer Nummer vom 8. Nov. 1900 einer eingehenden Würdigung unterzieht. Die bisherige Leistung des Werkes beträgt 40000 PS, die demnächst auf 75000 PS gebracht werden soll. Bei voller Inanspruchnahme werden dem

Fig. 382. Querschnitt des Turbinenhauses in Rheinfelden (1 : 150).



Flusse an den Long-Sault-Fällen durch einen 5 km langen Kanal, dessen Querschnittsabmessung ungefähr das Doppelte derjenigen des Kaiser Wilhelm-Kanals (Nordostseekanals) beträgt, 770 cbm/sek. entzogen und mit 9,6 m Gefällhöhe in den Grass-River abgeleitet. In dem 100 m langen und 46,5 m breiten Maschinenhause sind acht riesige Westinghouse-Dynamos von je 5000 PS aufgestellt, die einzeln von je sechs auf dieselbe Welle gekuppelten Turbinen angetrieben werden. Ausführungen in solch riesenhaften Abmessungen sind in Europa bisher noch nicht erfolgt, und man muss dem Unternehmungsgeist unserer westlichen Konkurrenten volle Bewunderung zu teil werden lassen.

Zum Schlusse mögen noch einige Angaben über ein neues europäisches Werk hier Platz finden, das durch den Zusammenbruch der Leipziger Bank und den unerwarteten Kurssturz eines unserer ersten deutschen Elektrizitätswerke innerhalb wie ausserhalb der technischen Welt eine gewisse Be — rühmtheit erlangt hat, nämlich das Elektrizitätswerk zu Jaice in Bosnien. Dasselbe nutzt das Gefälle der Pliva, eines sehr stromschnellenhaltigen Bergstromes an einer Stelle aus, wo dieselbe aus einem natürlichen See, dem Jezero-See, über eine Anzahl von Stufen aus Tuffgestein in rund 3,5 km langem Laufe bei der Stadt Jaice sich in den Urbas-Fluss ergiesst. Die Pliva hat ein Zuflussgebiet von insgesamt 750 qkm, ihre Wassermenge von 300 cbm/sek. bei H. W. kann in den trockensten Jahreszeiten bis auf 14 cbm/sek. sinken, und das vom Spiegel des Jezero-Sees bis zur Einmündung in den Urbas zur Verfügung stehende Gefälle beträgt 80 m. Im Jahre 1896 unternahm die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vormals Schuckert & Co. in Nürnberg die ersten Vorarbeiten zur Ausnutzung der vorhandenen Wasserkraft, und im nächsten Jahre wurde mit dem Bau begonnen; die Betriebseröffnung erfolgte im März 1899. Die Leistungsfähigkeit der Anlage beträgt rund 8500 PS, welche zur Erzeugung von Calciumcarbid benutzt wurde. Von den einzelnen Bauwerken sei zunächst das am Ende des Jezero-Sees gelegene Stauwehr mit der Wasserentnahmevorrichtung erwähnt. Das Wehr ist in Beton hergestellt und so eingerichtet, dass im Bedarfsfall ein Aufstau des Seespiegels durch Bohlen, die zwischen eiserne Ständer gelegt werden, erfolgen kann. Die Schützenvorrichtung, welche das Betriebswasser in den Oberwasserkanal eintreten lässt, besteht aus einfachen eisernen Tafeln, die von einem Wärter mittels Winde leicht gehoben werden können. Daneben liegt ein ebenfalls durch Schützen verschlossener Grundablass, um Sand und Schlamm fortspülen zu können. Der Oberwasserkanal folgt nun mit einem Gefälle 1 : 1000 dem stark serpentinierenden Lauf der Pliva in einer Länge von 3,1 km, wovon 950 m als Tunnel ausgebildet sind, der Rest als offenes Gerinne mit Betonauskleidung, bezw. — bei Ueberführung über Schluchten — als Holzgerinne auf Pfahljochen. Die Wassergeschwindigkeit in demselben beträgt 2,0 cbm/sek. Am Ende des Kanals liegt eine mit einer Leerlaufvorrichtung versehene Wasserkammer, aus der zwei aus Siemens-Martin-Blech hergestellte Druckrohre von je 1,6 m direkt in das in Stampfbeton erbaute Maschinenhaus führen. Hier sind acht Turbinen mit horizontaler Welle zu je 1000 PS und zwei zu je

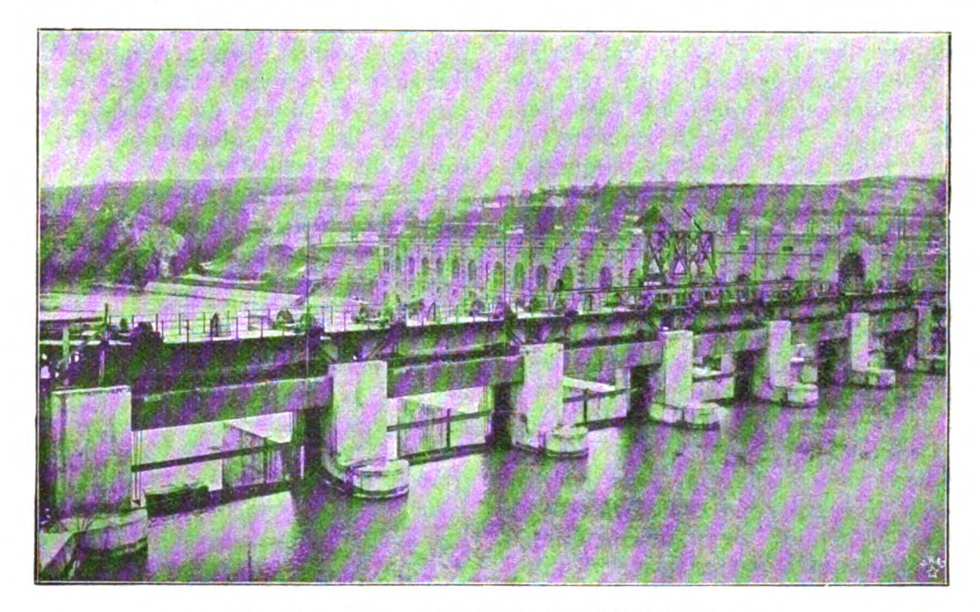


Fig. 383. Chèvres, Stauwehr und Maschinenhaus.

632 PS aufgestellt, von denen die ersteren je eine Schuckertsche Drehstromdynamo, die letzteren je eine Doppel-Gleichstromdynamo treiben. Das Turbinen-Abwasser geht mittels eines kurzen Kanals in den Urbas-Fluss. Die Drehstrommaschinen liefern bei 155 Volt Spannung 3000 Ampère und speisen drei Carbidöfen der in der Nähe gelegenen Carbidfabrik. Zur Felderregung dienen ihnen je eine Gleichstrommaschine von 30 Ampère bei 80 Volt, die auch die Turbinenregulierung mit besorgen. Die anfangs erwähnten Gleichstromdynamos erzeugen einen Strom von 120 Volt und 720 Ampère, der zur Fabrikation von Chlor Verwendung findet. Die Ueberleitung des Stromes von dem Maschinenhause nach der Carbidfabrik geschieht durch 96 blanke Kupferkabel. Die gesamte Anlage ist in ihren technischen Einzelheiten bis ins kleinste vorzüglich durchgebildet, und es ist nur zu bedauern, dass der erwartete finanzielle Erfolg ausgeblieben ist. Nach neueren Mitteilungen scheint indes eine Sanierung des Unternehmens durch die Aufnahme neuer Fabrikationszweige bereits im Gange zu sein.

(Eingegangen: 30. Oktober.)

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ELEKTROLYTISCHEN OBERFLÄCHENBEHANDLUNG, GALVANOPLASTIK UND VERWANDTES.

I. Ueber die **elektrolytische Reinigung** metallischer Oberflächen hat Burgess im Jahre 1898 ausführliche Mitteilungen gemacht[1]), die wir zum besseren Verständnis des folgenden hier kurz rekapitulieren wollen. Er verweist zunächst auf ein schon im Jahre 1841 erteiltes englisches Patent, welches sich mit galvanoplastischen Verfahren beschäftigt und bereits eine Methode der kathodischen Reinigung erwähnt. Hier scheint ein Irrtum vorzuliegen. Der Hinweis von Burgess bezieht sich nämlich wahrscheinlich auf das englische Patent Nr. 9077[2]) von Barratt, **„Verbesserungen an galvanoplastischen Verfahren“**, in welchem ausdrücklich gesagt ist: „Wenn es sich um einen Gegenstand aus Kupfer oder aus einer Kupferlegierung handelt, so wird er behufs Reinigung in eine Kupferlösung gesenkt und mit dem Kupferpol oder dem negativen[3]) Metall der stromliefernden Primärbatterie verbunden, während eine Kupferplatte mit einer das Ausmaass seiner eigenen übersteigenden Oberfläche mit dem anderen Pole der Batterie in Verbindung gebracht wird, um das während des Prozesses in Lösung gehende Metall aufzunehmen. In fünf bis zehn Minuten ist dann die Oxydschicht auf der Oberfläche des Gegenstandes verschwunden.“ Es handelt sich also hier um die erstmalige Anwendung einer anodischen Säuberung metallischer Flächen, wie sie jetzt jedem Elektrochemiker geläufig ist[4]) und in zahlreichen Varianten häufig benutzt wird. Sonderbarerweise ist ganz das gleiche, nur durch die Hinzuziehung von Hilfsanoden etwas komplizierte Verfahren im D.R.-P. Nr. 74402[1]) Hatfield wieder geschützt worden. — Im weiteren beschreibt Barratt in seinem Patente, unseres Wissens zum ersten Male, die galvanoplastische Verzinkung in Zinksulfatlösung mit Zinkanoden, sowie die Verkupferung in Cyankaliumbädern, die Vermessingnung aus den gemischten heissen Kupfer-Zinklösungen, und ferner ein Verfahren zum galvanischen Platinieren, Vergolden und Versilbern in den Lösungen der Sulfide dieser Metalle in Schwefelkalium.

Burgess bespricht sodann die Verwendung von Kochsalzlösung als Elektrolyten, in welcher die von Oxyd- oder Fettschichten zu befreienden Metallgegenstände, Platten, Bleche u. s. w. als Anode, bezw. Kathode, zwischen Kohle-Elektroden eingehangen werden. Im ersten Falle geht die Oxydschicht in Lösung, während die Fettschicht unbeeinflusst bleibt, im andern Falle werden die Oxyde reduziert und die Fette verseift, so dass die kathodische Methode vorzuziehen ist. Das Kochsalzbad biete jedoch als elektrolytische Beize gegenüber den schon lange bekannten sauren Bädern, in welchen anodische Behandlung die Regel ist, keine Vorteile, denn wie aus diesen, bei den in der Praxis erforderlichen hohen Stromdichten und der durch sie veranlassten heftigen Gasentwicklung nicht unbeträchtliche Säuremengen mechanisch mit den Gasblasen mitgerissen werden und die Atmosphäre verpesten, so stört hier das massenhafte Auftreten von Chlorgas. Vorteilhafter erwies sich deshalb Natronlauge als Elektrolyt, wenn schon mit ihrer Verwendung der Nachteil starken Schäumens und die ständige Gefahr einer Explosion verbunden ist, da die Schaumblasen Knallgas einschliessen.

Burgess war also anfänglich wohl auf dem ganz richtigen Wege der Anwendung eines Neutralsalzes als Beizmittel — wobei übrigens nicht vergessen werden darf, dass Jordis schon

1) Electrical World 1898, **32**, 445 ff. Diese Zeitschrift **5**, 333.

2) Von 1841.

3) Daher wohl Burgess' Irrtum. Die anodische Reinigung von Metallflächen in saurer Lösung ist u. a. auch in einem englischen Patente von Boult (Personne) beschrieben (Nr. 20109 von 1889). Der Erfinder benutzt hier das Metallstück als die Lösungselektrode eines Primärelementes, dessen andere Elektrode von einem Kohlenstabe gebildet ist, beide in verdünnter Säure.

4) Siehe z. B. Japing, Die Elektrolyse 1883, 262.

1) Vom 31. 1. 92.



einige Jahre vorher [1]) milchsaure Salze, besonders milchsaures Ammonium, als elektrolytische Dekapiersubstanzen für galvanoplastisch nachzubehandelnde Gegenstände benutzt hat. Nur war das Operieren mit Kochsalzlösung sehr unerfreulich. Unstreitig bequemer ist ein Alkalisulfatbad, welches der Firma „Vereinigte Elektrizitäts-A.-G. in Wien“ unter dem Titel: **„Verfahren zum Reinigen von Metalloberflächen auf elektrochemischem Wege“** patentiert worden ist [2]). In die Lösung wird das zu reinigende Metall derart eingehängt, dass es bei der Elektrolyse diejenige Elektrode bildet, an welcher sich das, dieses Metall besser angreifende Ion des Salzes abscheidet, während die Gegenelektrode so gewählt wird, dass sie von dem anderen Ion nicht angegriffen werden kann (in vielen Fällen darf demzufolge als Material für die Gegenelektrode das gleiche Metall wie das abzubeizende gewählt werden). Als Anoden werden also z. B. Eisen oder Kupfer, als Kathoden Zink oder Aluminium eingehängt. Gleichzeitig wird nun, und darin besteht das Wesen der Erfindung, der ursprüngliche Elektrolyt im Beizbade selbst zurückgebildet. Werden z. B. Eisenplatten in Glaubersalzlösung anodisch abgebeizt, so wird das anodisch entstandene Ferro- und Ferrisulfat durch die in der Nähe der benachbarten Kathode befindliche Natronlauge sofort wieder zu Glaubersalz und Eisenoxydul und -Oxydhydrat umgesetzt — ähnlich, wie dies bei dem bekannten Verfahren von Luckow der Fall ist [3]). Sorgt man jetzt für einen kontinuierlichen Abfluss der trüben Beize zu einer Klärvorrichtung und ebensolchen Zufluss geklärter Beize zum Bade, so ist, ausser dem unvermeidlichen, aber geringfügigen Verschleisse im Betriebe, ein Verbrauch an Elektrolyt praktisch nicht vorhanden. Es entsteht auch keines jener Abfallprodukte, die für den Fabrikanten häufig die Quelle grosser Unannehmlichkeiten und Verluste sind, so die sauren Eisenvitriol-Laugen des gebräuchlichen Schwefelsäure-Beizverfahrens für Eisenbleche. Die Belästigungen durch Säuredämpfe fallen fort und schliesslich lässt sich das Hydroxyd des abgebeizten Metalles auf bequeme Weise als Nebenprodukt in fester, verkaufsfähiger Form gewinnen. Der anodischen Beizung kann, wie die englische Patentschrift ausführt, die kathodische Entfettung im Bedarfsfalle stets vorangehen.

Ueber die praktische Ausführung des sehr ökonomischen Verfahrens, welches zum Abbeizen von Blechen und aus Blech gefertigter Gegenstände vor dem Verzinken, Verzinnen, Verbleien und vor dem Emaillieren in einer nicht unbeträchtlichen Zahl von Fabriken Eingang gefunden hat, macht der „Elektrotechnische Anzeiger“ [1]) noch folgende Angaben: Sollen Schwarzbleche abgebeizt werden, die für die Fabrikation von Weissblech bestimmt sind, so wird eine 20 prozentige Lösung von Natriumsulfat unter mehrfachem Wechsel der Stromrichtung verwendet. Die Dauer der elektrolytischen Behandlung ist selbstverständlich von der Stromstärke abhängig. Mit einem Strom von 60 bis 120 Amp/qm dauert dasselbe ungefähr eine halbe Stunde. Da jedes Blech zwei Behandlungen unterworfen werden muss, so beträgt der Stromverbrauch 60 bis 120 Ampèrestunden pro Quadratmeter Blech, die Badspannung im Mittel 4 Volt. Die Bleche werden in Rahmen aus Eisendraht geschoben, die mit Blei überzogen sind, damit sie von dem Elektrolyten nicht angegriffen werden. Die Rahmen besitzen einen Hohlraum von etwa 20 mm Breite und am oberen Ende oder seitlich eine Oeffnung zum Einbringen des Bleches, welches den Rahmen an mehreren Punkten berührt, damit es sich nicht werfen kann und ein genügender elektrischer Kontakt vorhanden ist. Die Isolation der abwechselnd mit dem positiven oder negativen Pole verbundenen Rahmen geschieht durch Holzstückchen. Die Behälter für die Bäder sind in der Regel aus Beton hergestellt und die Elektroden können zur Auswechslung der Bleche alle auf einmal herausgehoben werden. — Während des Beizens findet eine starke Gasentwicklung statt.

Unter den früher für die gleichen Zwecke vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren hat sich angeblich nur eines von Cowper-Coles zum Beizen von Dampfkessel-Wasserröhren Eingang in die Praxis verschafft. Dasselbe leidet aber an dem Uebelstande, dass ein Säurebad erforderlich ist, gerade so, wie eine zur Entfernung des Hammerschlages von Eisenblechen empfohlene Methode durch elektrolytisches Dekapieren in verdünnter Schwefelsäure oder angesäuerter Natriumsulfatlösung [2]).

Das Patent der Vereinigten E.-A.-G. legt den Gedanken sehr nahe, die Entfernung von Kesselstein aus Dampfkesseln auf elektrolytischem Wege in ähnlicher Weise zu versuchen. Es darf in diesem Falle natürlich keine, ein eisenlösendes Ion liefernde Salzlösung, sondern es muss etwa Sodalösung oder schwache Natronlauge verwandt werden. Die ganze wasserbedeckte Fläche eines Kessels auf einmal zur Elektrode zu machen wäre freilich unmöglich. Denn da hier nur die mechanische, den Kesselstein von der Eisenoberfläche absprengende Wirkung

1) D. R.-P. Nr. 92560 vom 10. 3. 96.

2) D. R.-P. Nr. 112341 vom 13. 7. 99; Englisches Patent Nr. 19785 von 1899. Kurzes Referat im Jahrbuch der Elektrochemie **7**, 403.

3) D. R.-P. Nr. 91707; Jahrbuch der Elektrochemie **4**, 338.

1) Von 1900, 2430.

2) Elektrotechnischer Anzeiger 1898, 705.



der Gasblasen in Betracht kommen kann, so wären dazu praktisch nicht erreichbare Stromstärken erforderlich. Man müsste die Reinigung deshalb stückweise vornehmen. Darin liegt die einzige Schwierigkeit des Vorschlages, die aber von jedem erfahrenen Techniker leicht überwunden werden würde.

Es sei bei dieser Gelegenheit an ein von Planté vor bereits 30 Jahren angegebenes hübsches Verfahren zum Aetzen von Glas, Porzellan u. s. w. erinnert, welches mit den beschriebenen in losem Zusammenhange steht und unverdientermaassen in Vergessenheit geraten ist. Taucht man ein Glasstück in eine leitende Flüssigkeit, z. B. in eine Lösung von Kalisalpeter, bringt ausserdem eine beliebige Anode von grosser Oberfläche in die Lösung und nähert nun eine zugespitzte und, mit Ausnahme der äussersten Spitze, mit einem isolierenden Ueberzug umhüllte Platinkathode (bei einer Spannung von 100 bis 110 Volt zwischen Anode und Kathode) der Oberfläche des Glasstückes, so zieht diese dort einen leuchtenden Streifen[1]), dessen Spur mattgeätzt erscheint, wenn die Bewegung rasch war, dagegen als vertiefte Furche, wenn die Spitze langsam vorwärts geführt wurde. Ebene Glasplatten legt man in flache Schalen, gewölbte so in tiefere Gefässe, dass die zu bearbeitenden Stellen nach oben zu liegen kommen. Durch Zusatz einer klebrigen Masse bleibt genug Lösung am Glase hängen, selbst wenn die zu bearbeitenden Stellen etwas aus der Flüssigkeit ragen. — Wer diese Versuche, welche im wesentlichen auf eine Aufschliessung der Glasflächen durch Behandlung mit äusserst konzentrierter heisser Natronlauge hinauslaufen[2]), wiederholt, wird finden, dass man so in dünne Glaswände, z. B. in eine Eprouvette, in wenigen Minuten eine grosse Zahl feiner Löcher einbohren kann. Bei grösserer Dicke des Glases muss man vorsichtig sein, da es sonst durch die lokalisierte Wärme-Entwicklung an der kleinen Kathode leicht springt, namentlich wenn man dieselbe der Glasfläche allzu nahe bringt.

1) Im Wasser verbrennendes Natrium.

2) Sonderbarerweise gelingt der Versuch auch dann, wenn die Platinspitze zur Anode gemacht wird, nur ist die Wirkung eine sehr viel schwächere.

Zum Ueberflusse hat sich Pataky[1]) fast gleichzeitig mit der Firma Vereinigte E.-A.-G. ein **Verfahren zur Entfettung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege** unter Benutzung solcher Elektrolyte patentieren lassen, deren Kationen das Fett der die Kathode bildenden Metalle verseifen. Im besonderen sollen ausser den Neutralsalzen der „schwer zersetzbaren" Säuren Lösungen der Alkalimetallkarbonate benutzt werden. Pataky glaubt, dass aus diesen Elektrolyten Kohlensäure bei seinem Verfahren nicht abgeschieden werde. Das ist natürlich irrig. Ferner ist nicht verständlich, wieso ein aus Pottasche bereitetes Bad von 600 Liter (5 kg Pottasche auf 50 Liter Wasser; ein „kräftiger" Strom wird fünf bis zehn Minuten lang durch das System geleitet) im Grossbetriebe ohne Zufügung neuer Chemikalien sechs Monate lang benutzt werden konnte, denn erstens: wo ist die entstandene Seife hingekommen? Und zweitens: wenn die Lösung sich einmal bis zu einem gewissen Grade mit Seife angereichert hat, so nimmt diese derart an der Stromleitung teil, dass auf der Anode eine sehr unangenehme Fettsäure-Abscheidung beginnt. Dann hat man das Vergnügen, die Spannung ganz gewaltig in die Höhe schrauben zu müssen, um noch Strom durch das Bad zu bringen, oder man muss eben frische Lösung nehmen. —y.

1) D. R.-P. Nr. 121674 vom 23. 12. 99.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 76. 12. Dezember 1901. **VII. Jahrgang.**

DIE ELEKTROCHEMIE AUF DER PANAMERIKANISCHEN AUSSTELLUNG IN BUFFALO.

Von Dr. *Konrad Norden.*



Eine der eindrucksvollsten Darbietungen auf der Panamerikanischen Ausstellung in Buffalo ist die kolossale „Steinsammlung", welche das Building of Mines ausfüllt; eindrucksvoll nicht so sehr durch den Wert einzelner Schaustücke, als vielmehr dadurch, dass sie, als ein Ganzes genommen, dem Beschauer einen Begriff von den unermesslichen Hilfsquellen giebt, die dies riesige Land in seinen einzelnen Teilen birgt. Aber wie diese Bodenschätze selbst erst noch der technischen Behandlung bedürfen, damit Werte aus ihnen geschaffen werden, so sind auch dergleichen Schaustellungen für den Fachmann ungleich wertvoller, wenn mit ihnen zugleich Veranschaulichungen der Verfahren verbunden wären, nach welchen die Erze weiter verarbeitet werden. Indessen wird man sich hier im allgemeinen vergeblich nach solchen Darstellungen umsehen, sei es von allgemein metallurgischen, sei es von elektrometallurgischen Prozessen, welch letztere ja in den Vereinigten Staaten bekanntlich mindestens in der Kupferraffination und auch in der Goldgewinnung in ausgedehnter Anwendung stehen.

Inmitten dieser Sammlung steht nun ein unscheinbarer Schrank, in dem die Niagara Falls Power Company Proben von Produkten aus denjenigen Fabriken ausgestellt hat, welche mit dem von ihr gelieferten Strom elektrochemische oder -thermische Wirkungen erzielen. Trotz ihrer Kleinheit kann diese Vorführung eine Ausstellung der elektrochemischen Technik genannt werden. Ihre Glaswände grenzen von den umgebenden rohen Erzen ab, was Elektrochemie der Materie bis heute an Werten abgerungen hat — ein kleines Fleckchen! Doch scheinen sie sich aufzuthun, wenn man an die mögliche Entwicklung dieses Zweiges in der Zukunft denkt, und mehr und mehr von den aufgehäuften Stoffen in den Bereich der elektrochemischen Technik hineinzuziehen.

In seiner „Presidential Address" über die Gegenwart und Zukunft der Elektrochemie, vorgetragen vor der letzten Jahresversammlung der Society of Chemical Industry, hat Swan, der letztjährige Präsident, die generelle Unterscheidung zwischen zwei Arten elektrochemischer Prozesse eingeführt, je nachdem in ihren Gesamtkosten der Faktor für die aufzuwendende Energie eine untergeordnete oder wesentliche Rolle spielt. Zu den ersteren gehört u. a. die Kupferraffination, für deren Platzwahl somit alle andern Rücksichten, wie z. B. die Transportverhältnisse, ausschlaggebender sein müssen, als die einer günstigen Kraftquelle. Aber die Industrieen des elektrischen Ofens, die Aluminiumgewinnung und so ziemlich alles in der Elektrochemie der Vereinigten Staaten, was mit dem Kraftfaktor zu rechnen hat, ist jetzt mehr und mehr am Niagara konzentriert, wo die Kraft billiger zu haben ist, als irgendwo anders (der Preis für die Kilowattstunde stellt sich dort gegenwärtig auf etwa 0,3 Cent); sogar Fabriken, welche an anderm Platze längst sesshaft waren, wie die Pittsburgh Reduction Company, haben ihre Werke dorthin verlegt. Mit fabelhafter Geschwindigkeit ist der Ort Niagara Falls, die „Electric City", wie er genannt wird, gleichsam aus dem Boden gewachsen, als eine Schöpfung der gewaltigen Fälle, und dort wird im wesentlichen auch die Zukunft der elektrochemischen Technik dieses Landes zu finden sein, wie es mit der Gegenwart in der Hauptsache bereits der Fall ist.

Wenn man in rascher Trolley-Fahrt von den Exposition Grounds nach Niagara Falls hinüberfährt, so passiert man kurz vor dem Orte unmittelbar an der Landstrasse und dicht nebeneinander gelegen, die stattliche Reihe elektrochemischer Werke, anfangend mit der Union Carbide Co., und weiter Ampère Electro-Chemical Co., Niagara Electro-Chemical Co., Castner Electrolytic Alkali Co., The Pittsburgh Reduction

Co., The Carborundum Co., International Acheson Graphite Co., Electrical Lead Reduction Co. Freilich, der Zugang zu diesen Fabriken bleibt dem Fremden meistens verschlossen, ganz besonders, wenn er zum Unglück ein Elektrochemiker, und gar noch ein deutscher dazu, sein sollte. Aber sie alle haben ihre besten Produkte zu der erwähnten Schaustellung vereinigt, welche an dieser Stelle kurz besprochen werden soll.

Da ist zunächst die Union Carbide Company, deren Oefen 15000 HP. verbrauchen, vertreten mit Proben von Calciumcarbid. Fünf hohe Gläser enthalten das vorzüglich aussehende Material von jedesmal verschiedener Korngrösse, von $3^1/_2$"$\times$2" bis zu $^1/_{12}$"$\times$$^1/_{16}$" (mit Zwischenstufen: 2"$\times$$^1/_2$", $^1/_2$"$\times$$^1/_4$", $^1/_4$"$\times$$^1/_{12}$"). Das Acetylen, dem die Carbidfabrikation dient, ist an anderer Stelle in einem besonderen Gebäude vorgeführt, mit allem Zubehör, wie Gaserzeuger, deren Sicherheit mehr oder weniger garantiert wird, Patentbrenner u. s. w. Am Abend erstrahlt dies Haus in dem schönen, weithin sichtbaren Acetylenlicht, aber trotz dieser effektvollen Reklame erscheint es doch aus allgemeinen Sicherheitsrücksichten sehr fraglich, ob das Gas sich als selbständiges Beleuchtungsmittel selbst in diesem Lande wird irgendwie einbürgern können, wo man doch in Bezug auf die Gefahren, welche mit technischen Dingen verbunden sind, nicht allzu skrupulös zu sein pflegt.

Da ist weiterhin die Ausstellung von zwei andern, durch Acheson ins Leben gerufenen Industriezweigen des elektrischen Ofens: Graphit und Carborundum. Die International Acheson Graphite Company zeigt Anthracit, sowie Proben von dem nach hinreichend bekanntem Verfahren daraus gewonnenen Graphit, in Pulverform sowie in Stab- und ⊥-Form; auch flache Elektroden werden von der Gesellschaft fabriziert, doch ist aus Herstellungsrücksichten die Breite derselben im Verhältnis zur Länge vorläufig noch sehr begrenzt. Im allgemeinen beginnt das Fabrikat sich stetig wachsende Anerkennung zu verschaffen.

Die Ausstellung der Carborundum Company führt ihr Produkt in den verschiedenen Stadien der Bearbeitung vor, zunächst Stücke von gleich Metallflittern glänzendem Rohcarborund, wie derselbe unmittelbar aus dem elektrischen Ofen genommen wird, dann dasselbe Material, durch Stampfen und Mahlen in die einzelnen Flitter getrennt, und weiter Carborundumpulver, erhalten beim Aufschlemmen des gemahlenen in Wasser. Schliesslich sieht man Carborundumschleifsteine, gedacht für Metall- und Holzbearbeitungswerkzeuge, in verschiedenen Formen und zum Teil in recht geschmackvollen Kästchen. Dieser Anwendung ist übrigens im Ausstellungsgebäude für Maschinenwesen noch eine ganze Sonderausstellung gewidmet, welche in sehr hübscher Anordnung alle nur denkbaren Verwendungsformen, von der Schmirgelscheibe bis zum Schmirgelpapier, sowie damit geschliffene oder polierte Gesteine u. s. w. vorführt.

Auf dem Gebiete des elektrischen Ofens arbeitet ferner noch die Ampère-Electro-Chemical Company, mit Sitz sowie einem kleinen Versuchslaboratorium in New York City. Sie beschäftigt sich mit der Erfindung und Ausarbeitung von Prozessen auf elektrochemischem, oder besser elektrothermischem Gebiete, deren Ausbeutungsrecht sie anderen Firmen überträgt. Als Produkte solcher Verfahren sind ausgestellt: ein grosser Block Corund, hergestellt im elektrischen Ofen; Calciumsilicid, $CaSi_2$, in kleinen grauen Kryställchen, und Baryumsilicid, $BaSi_2$, in mittelgrossen, grauen Krystallen, gröber als Calciumsilicid. Der Unterschied zwischen den beiden Siliciden, welche aus den entsprechenden Carbiden unter Zusatz von Sand im Ofen gewonnen werden (wobei das Baryumsilicid ungleich schwieriger zu erhalten sein soll), liegt im wesentlichen in ihrer Löslichkeit und ist ähnlich dem zwischen Calcium- und Baryumsalzen überhaupt. Die beiden Silicide finden, ebenso wie das aus ihnen gewonnene Silico-Acetylen, Si_2H_2, ein graues Pulver, etwa von dem Aussehen von Aluminiumfeile, Verwendung als Reduktionsmittel, und werden dazu mit Wasser und Alkali zu einer Paste angerührt; sie sollen sich besonders bei der Reduktion von Indigo zu Indigoweiss besser als das dabei übliche Zink bewährt haben. Ferner ist Aetzbaryt ausgestellt, in grossen, groben Krystallstücken, von etwas gelblichem Schimmer. Derselbe wird in elektrischen Oefen von 500 Kilowatt hergestellt (Leistung 8 tons in 24 Stunden), dessen eine Elektrode die Ausfütterung des Ofens selbst bildet, und der mit Schwerspat als Ausgangsmaterial beschickt ist. Das Sulfat wird teilweise



zu Sulfid reduziert, und dieses reagiert nun mit dem übrigen Sulfat unter Freimachung von SO_2 und Bildung von Baryumoxyd, welch letzteres dann mit Wasser in das Hydrat übergeführt wird.

Da ist weiterhin die Pittsburgh Reduction Company, welche mit einer Anlage von 5000 HP Aluminium produziert nach dem Verfahren Halls, dessen Persönlichkeit die Seele des ganzen Werkes ist. Sie zeigt ein paar Ausgangsmaterialien, wie Bauxit, Flussspat, sowie Aluminiumblech und -draht, und Aluminiumkabel in verschiedenen Grössen, ganz in der Art von Kupferkabeln. Allen praktischen Anwendungen des Aluminiums ist übrigens im Gewerbegebäude eine besondere Ausstellung dieser Firma gewidmet.

Die Castner Electrolytic Alkali Company, entstanden durch Consolidation aus der alten Mathieson Alkali Co., produziert Proben von Chlorkalk, Aetznatron ($99\frac{1}{2}$ %), Natronlauge, sowie eine Flüssigkeit, welche sie Chlorocide nennt, und die zu Bleichzwecken Verwendung findet; ihre chemische Zusammensetzung wird geheim gehalten. Eine grössere Sonderausstellung dieser Company befindet sich noch im Annex zum Gewerbegebäude. Das Verfahren, nach welchem dieses Werk arbeitet, ist im Prinzip bekannt; die Kraftanlage umfasst zur Zeit mehr als 6000 HP.

Auf ähnlichem Gebiete arbeitet die Niagara Electro-Chemical Company, welche von der grossen Chemikerfirma Roessler & Hasslacher in New York, zugleich die erste Importfirma deutscher Chemikalien, kontrolliert wird, und metallisches Natrium, Aetznatron, Natriumperoxyd, sowie Aluminiumhydrat ausstellt. Die New Yorker Firma ist im Gewerbegebäude noch in sehr hübscher Weise vertreten, wobei besonders die mit Natriumperoxyd erzielten Bleichresultate Erwähnung verdienen.

Schliesslich ist noch die Electrical Lead Reduction Company mit sehr schön aussehendem Fabrikat vertreten, eine noch junge Gesellschaft, deren Verfahren in der Reduktion von Bleiglanz durch elektrolytischen Wasserstoff und Verarbeitung des erhaltenen Schwammbleies besteht; als Nebenprodukt entsteht bei der Elektrolyse der unwillkommene Schwefelwasserstoff, welcher aber ausserhalb des Bades zu Schwefelsäure oxydiert wird. Wir sehen in der Ausstellung Proben von Schwammblei, auch solches in ganz kompakte Form gepresst, Bleiglätte u. s. w. Die Gesellschaft hat vor, alsbald auch Akkumulatorenfabrikation aufzunehmen, da sie glaubt, vermöge des durch ihren Prozess gesicherten niedrigen Bleipreises erfolgreich auf diesem Markte konkurrieren zu können.

Damit wäre die Zahl der Aussteller, welche die Elektrochemie von Niagara Falls repräsentieren, erschöpft. Wer den Platz kennt, wird sich übrigens vergebens nach einer Ausstellung der Acker Process Co. umsehen, welche in Niagara Falls bekanntlich auf Grund eines neuen, geistvoll durchdachten Verfahrens das alte Problem der Elektrolyse geschmolzenen Kochsalzes lösen will. Die Fabrik ist im grossen Stile angelegt, ist aber, wie es heisst, noch nicht in dauernden Betrieb gekommen, da sich Schwierigkeiten in der Apparatur herausgestellt haben; es giebt sogar Leute, welche meinen, dass sie nie in Betrieb kommen wird.

Was sonst noch von Elektrochemie auf der Panamerikanischen Ausstellung zu finden war, befindet sich im Elektrizitätsgebäude, wo den Elektrochemiker die bemerkenswerte Schaustellung der National Carbon Company in Cleveland, Ohio, interessieren dürfte, der bedeutendsten Fabrik für Elektrodenkohlen u. s. w. Batteriekohlen sind in ihrer Anwendung in verschiedenen Primärelementen gezeigt.

Von Akkumulatorenfirmen, an denen in den Vereinigten Staaten zur Zeit kein Mangel ist, haben nur die Electrical Storage Battery Co. (Chloride Cell), die Gould Storage Battery Co. und die weniger bekannte Porter Battery Co. ausgestellt, die an anderer Stelle eingehender besprochen werden.

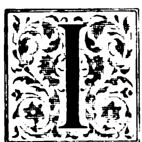
So bleibt als einziges, allenfalls noch in den Bereich der Elektrochemie fallendes Objekt nur noch die Nernstlampe übrig, welche die Westinghouse-Gesellschaft in einer von der europäischen etwas verschiedenen Weise ausgebildet hat und zur Beleuchtung ihrer grossen Ausstellung sehr vorteilhaft verwendet. Auch dieser elektrochemische Apparat wird in Buffalo mit der von den Niagarafällen herüber geleiteten Kraft bethätigt. Niagara Falls überall! Im Elektrizitätsgebäude liegen auf Tischen Telephonhörer aus, durch die man das Rauschen der Fälle hören kann; und wenn am Abend über die ganze

Ausstellung hin Hunderttausende von Glühlampen im gleichen Augenblicke zu glimmen anfangen, und mit einem unbeschreiblich schönen Effekt ihr Licht allmählich vom matten Dunkelrot bis zur vollen Helligkeit steigern, denkt man wieder an die Niagarafälle, ohne welche dies Wunder nicht möglich gewesen wäre, und von denen wir wohl auch die zukünftigen Wunder elektrochemischer Technik erwarten müssen.

(Eingegangen: 18. November.)

DIE VOLTAMETRISCHE WAGE.

Von Dr. *W. Pfanhauser* jr.



In der Nummer 71 dieser Zeitschrift bringt Herr Dr. P. Ferchland eine kurze vergleichende Uebersicht über automatische Voltameter, und es ist aus dieser Abhandlung zu ersehen, dass Ferchland meine kürzlich beschriebene voltametrische Wage, auf welche mir vom Kaiserlichen Patentamt ein Patent erteilt wurde, jede Neuerung, die nach § 2 des Patentgesetzes vom 7. April 1891 die Patentfähigkeit einer Erfindung zulässt, abzusprechen geneigt ist. Das registrierende Voltameter Edisons, ebenso wie der in dem Artikel Ferchlands angezogene Voltameterautomat von Edison waren mir sehr wohl bekannt, und ich bemerke an dieser Stelle, dass es mir vor allem darum zu thun war, für die Galvanotechnik ein Instrument zu schaffen, welches infolge Klarheit und Einfachheit der Konstruktion, nicht minder infolge des billigen Herstellungspreises dem Galvanotechniker ein erwünschtes Hilfsmittel bietet, seine bisher umständlichen Methoden der Gewichtsbestimmung elektrolytischer Metallniederschläge zu vereinfachen und zu präzisieren. Dass dieses Instrument gleichzeitig die Eignung besitzt, ähnlichen Zwecken, wie die Edisonschen Apparate, zu dienen, ist nur ein gutes Zeichen für die Konstruktion meiner voltametrischen Wage. Zum Unterschiede vom Edisonschen Apparat ist die voltametrische Wage für die Arbeiterhand geschaffen, während jenes, mit Zählwerk versehen, die Bedienung durch Hände erfordert, welche gewohnt sind, mit Präzisionsinstrumenten umzugehen.

Wollte man übrigens weitergehen, als Herr Dr. Ferchland, müsste man auch dem Edisonschen Instrumente, welches ebenfalls das Voltameter verwendet, jede Patentfähigkeit absprechen, da dieses ebenfalls nach dem Voltameterprinzipe gebaut ist, und bekanntlich waren damals bereits Kupfervoltameter zur Bestimmung von Ampèrestunden gebräuchlich. Schliesslich erwähne ich, dass die voltametrische Wage kein Elektrizitätszähler, sondern, elektrotechnisch gesprochen, ein mittels des Voltameters wirkender automatischer Ausschalter ist, wie aus dem Patentanspruche, den ich nachstehend anführe, hervorgeht.

Patentanspruch: Voltametrische Wage zum Einstellen auf bestimmte, im elektrolytischen Bade niederzuschlagende Metallmengen, dadurch gekennzeichnet, dass der Wagebalken der vom Badstrom durchflossenen Wage einerseits die eine Platte des Voltameters hält, das seinerseits an die eine Hauptleitung angeschlossen ist und zur Abscheidung der Vergleichssubstanz (etwa Kupfer o. a.) dient, anderseits mittels eines stellbaren Kontaktes mit der anderen, über das elektrolytische Bad führenden Hauptleitung in Verbindung steht, so zwar, dass nach Einstellen der Wage auf die in dem Voltameter abzuscheidende Menge der Vergleichssubstanz und Schliessen des Badstromkreises die Abscheidung des Metalles auf den im Bad befindlichen Gegenständen so lange bewirkt wird, bis der Badstromkreis beim Eintreten der Nullstellung des Wagebalkens unterbrochen wird.

Herr Dr. P. Ferchland möge sich die Werke über Galvanotechnik ansehen und wird darin die Roseleursche argyrometrische Wage finden, falls sie ihm noch nicht bekannt sein sollte. Diese Wage soll durch meine voltametrische Wage ersetzt werden, wodurch die Wägung nicht mehr an den Ort des Bades selbs gebunden ist, die einzelnen zu elektroplattierenden Objekte nicht mehr an den schwingenden Wagebalken selbst aufzuhängen sind, wodurch selbstverständlich die Messung genauer werden muss; nebenbei wird das Instrument den Ausdünstungen der Lösungen entzogen und länger erhalten und gebrauchsfähig bleiben.

Weitere Punkte für die Patenterteilung sind wohl aus den Patentgesetzen genügend ersichtlich, und hoffe ich dadurch dem Wunsche des Herrn Dr. P. Ferchland entsprochen zu haben.

(Eingegangen: 17. November.)

ÜBER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE AN KOHLENANODEN.

Von Dr.-Ing. *L. Sproesser*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Fortsetzung.)

b) Das Verhalten der Kohlen in Schwefelsäure.

Bei der Untersuchung der Kohlen in Schwefelsäure war die Versuchsanordnung im allgemeinen dieselbe, wie bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma. Die Stromstärke war 2,0 Amp.; die Anoden hatten die Dimension 4,5 × 7 qcm, somit betrug die anodische Stromdichte 0,032 Amp/qcm. Der Elektrolyt (250 ccm) enthielt 200 g konzentrierte H_2SO_4 im Liter. Ein Kupfervoltameter wurde nicht eingeschaltet.

Die bei der Elektrolyse von Schwefelsäure auftretenden Gase bestanden aus Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserstoff, enthielten aber keine nennenswerten Mengen von Kohlenoxyd. Der Wasserstoff aus der Zelle war manchmal etwas geringer als der aus dem Knallgasvoltameter. Es muss demnach an der Kathode ein Teil der entstandenen organischen Körper wieder reduziert worden sein.

Der allgemeine Verlauf bei der Elektrolyse war der, dass ungefähr nach einer halben Stunde sich die Lösung an der Anode schwärzlich zu trüben anfing durch in Lösung gehende gefärbte organische Verbindungen und durch abfallende Kohle. Nach ein bis zwei Stunden ist die Lauge undurchsichtig schwarz. Setzt man die Elektrolyse länger fort, so ist der Angriff der Kohle ausserordentlich heftig, und der Boden der Zelle bedeckt sich mit grossen Mengen schwarzen Schlammes. Die Kathoden überziehen sich bei längerer Fortsetzung des Versuchs mit einem schwarzen, kohligen Ueberzug, der in dünner Schicht bräunlich aussieht, und, was auch Cohen erwähnt, durch Interferenz ein schönes Farbenspiel zeigt.

Der chemische Angriff der Kohlen ist in Schwefelsäure ausnahmslos sehr intensiv. Nur bei KK II liegt er etwas unter 90 %, sonst über 90 %, und zwischen den einzelnen Kohlen lässt sich kein grösserer Unterschied konstatieren. Durch Temperaturerhöhung auf 50° steigt der Angriff noch ein wenig (siehe Versuch 35); bei Verwendung einer höheren Schwefelsäurekonzentration und einer Temperatur von etwa 90° (siehe Versuch 42) zeigt sich kein wesentlicher

Versuch 34. NK I. Temperatur 20 bis 23° C.; Spannung 2,7 bis 2,9 Volt; Reduktion 0 bis 3,1 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/4	6,3	34,6	59,1	93,7
1/2	5,2	40,1	54,1	94,8
3/4	5,8	43,6	50,6	94,2
1	5,2	42,2	52,6	94,8
1 1/4	6,8	44,2	49,0	93,2
16 1/2	7,9	41,1	51,0	92,1
17	7,6	43,4	49,0	92,4

Versuch 35. NK I. Temperatur 50° C.; Spannung 2,3 bis 2,8 Volt; Reduktion 0,3 bis 2,6 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/4	4,7	30,3	65,0	95,3
3/4	6,8	46,3	46,9	93,2
1	5,2	45,3	49,5	94,8
1 1/4	6,1	47,2	46,7	93,9
1 1/2	6,6	50,7	42,7	93,4
2	4,8	47,2	48,0	95,2

Versuch 36. NK III. Temperatur 20 bis 22° C.; Spannung 2,7 bis 2,8 Volt; Reduktion 0 bis 1,9 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/4	7,1	32,1	60,8	92,9
1/2	6,4	39,2	54,4	93,6
1 1/4	6,5	44,2	49,3	93,5
2 1/2	7,7	43,9	48,4	92,3

Versuch 37. KK II. Temperatur 16 bis 25° C.; Spannung 2,9 bis 3,2 Volt; Reduktion 0 bis 2,7 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1	13,5	39,8	46,7	86,5
5 1/2	13,0	46,8	40,2	87,0
5 3/4	13,0	48,7	38,3	87,0
20 1/2	14,6	43,8	41,6	85,4
21	15,6	45,5	38,9	84,4
22	15,2	45,0	39,8	84,8

Versuch 38. KK III. Temperatur 15 bis 18° C.; Spannung 2,8 bis 3,0 Volt; Reduktion 0 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/4	4,5	34,5	61	95,5
1/2	5,0	39,3	55,7	95,0
1	5,0	41,6	54,4	95,0
1h 55'	4,9	43,2	51,9	95,1

Versuch 39. KK IV. Temperatur 15 bis 19° C.; Spannung 2,6 bis 2,7 Volt.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/2	3,0	37,2	59,8	97,0
1	3,9	43,6	52,5	96,1
1 1/2	4,8	46,9	48,3	95,2
1h 55′	3,3	47,9	48,8	96,7

Versuch 40. KK V. Temperatur 13 bis 20° C.; Spannung 3,1 bis 3,2 Volt.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/4	11,7	32,1	56,2	88,3
1/2	9,4	45,3	45,3	90,6
1	8,4	46,5	45,1	91,6
1 1/2	7,5	47,9	44,6	92,5
1h 55′	8,7	47,7	43,6	91,3

Versuch 41. KK VI. Temperatur 15 bis 23° C.; Spannung 2,8 bis 3,2 Volt.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/2	5,6	42,2	52,2	94,4
1	5,7	46,6	47,7	94,3
3 1/2	5,8	48,1	46,1	94,2
5	5,2	51,6	43,2	94,8
6	7,1	48,7	44,2	92,9
7	6,5	48,7	44,8	93,5
22	6,2	52,1	41,7	93,8
23	4,8	54,0	41,2	95,2

Versuch 42. KK II. Gleiche Volumteile konzentrierter H_2SO_4 und Wasser. Temperatur 87 bis 98° C.; Spannung 2,0 bis 2,2 Volt.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1/4	4,8	22,6	72,6	95,2
3/4	2,6	40,9	56,5	97,4
1	1,9	47,5	50,6	98,1
1 1/2	2,3	51,4	46,3	97,7
3 3/4	2,5	55,2	42,3	97,5

Versuch 43. NK II. 358 g krystallisiertes Na_2HPO_4 im Liter. Temperatur 19 bis 36° C.; Spannung 6,2 bis 5,7 Volt.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	CO_2-Entwicklung %	Sonstige Oxydation der Kohle %	Gesamtoxydation der Kohle %
1	8,8	32,1	59,1	91,2
2	9,3	43,7	47,0	90,7
3	10,1	42,5	47,4	89,9
4	8,8	42,5	48,7	91,2

Unterschied mehr. Kohlensäure bildet etwa die Hälfte der Oxydationsprodukte, zu Beginn beträgt sie etwas weniger. Ebenso wie in Schwefelsäure verhält sich auch eine Kohle in phosphorsaurem Natron (siehe Versuch 43).

KK VI, die, wie früher erwähnt, metallisches Eisen enthielt, gab stets einige Prozente Wasserstoff zu viel, was wohl von der Einwirkung des Eisens auf Schwefelsäure herrührt. Bei Versuch 42 war der Gasrest, der nach Absorption des Sauerstoffs in der Kupferpipette verblieb, ebenfalls stets grösser, als es dem Wasserstoff des Knallgasvoltameter entsprach. Eine Probe des Gasrestes (30,8 ccm) wurde deshalb in der Explosionspipette untersucht. Nach Vermischen mit 85,3 ccm Luft ergab die Explosion eine Kontraktion von 45,5 ccm, und in dem übrigbleibenden Gase (70,6 ccm) fanden sich 0,5 ccm CO_2. Es folgt hieraus, dass in dem Gase flüchtige Kohlenwasserstoffe vorhanden gewesen sein müssen, die eine Volumvermehrung verursachten, und ihre Entstehung ist durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxydationsprodukte der Kohle zu erklären. Welcher Art diese Kohlenwasserstoffe sind, ist bei den geringen Mengen derselben kaum anzugeben.

c) Das Verhalten der Kohlen in Natronlauge.

Die Versuchsanordnung war ebenso wie bei den Untersuchungen in Schwefelsäure. Der Elektrolyt enthielt 160 g *NaOH* im Liter. Das Gas aus der Versuchszelle enthielt Wasserstoff und Sauerstoff. Manchmal waren noch Spuren von Kohlensäure darin, weshalb das Gas zuerst in die Kalipipette übergeführt wurde. Kohlenoxyd war in den Gasen in merklicher Menge nicht nachzuweisen. Reduktion war in alkalischer Lösung auch vorhanden.

Bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung gehen schon nach kurzem aus der Anode rotbraun gefärbte Verbindungen in die Lösung über, die sich immer dunkler färbt und bald undurchsichtig schwarz wird. Der Abfall der Kohle ist bedeutend geringer als in Schwefelsäure. Der schwarze Beschlag an den Kathoden aber ist stärker als in schwefelsaurer Lösung und tritt schon nach 2 bis 3 Stunden auf, was in Schwefelsäure in dieser Zeit noch nicht der Fall ist.

Der chemische Angriff auf die Kohlen ist lange nicht so stark wie in Schwefelsäure. Zwischen den einzelnen Kohlen zeigen sich wesentliche Unterschiede

Versuch 44. NK I. Temperatur 16 bis 22° C.; Spannung 3,2 bis 2,8 Volt; Reduktion 1,3 bis 3,3 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/4	44,0	56,0
1/2	43,3	56,7
2	45,6	54,4
4	48,0	52,0
6	49,7	50,3
20	51,3	48,7
21	49,0	51,0

Versuch 45. NK III. Temperatur 18 bis 22° C.; Spannung 3,2 bis 3,4 Volt; Reduktion 0 bis 2,3 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/2	60,1	39,7
2	57,0	43,0
4	59,5	40,5
5 1/2	58,3	41,7
21	50,5	49,5
21 1/4	49,2	50,8
22	50,0	50,0

Versuch 46. KK II. Temperatur 16 bis 20° C.; Spannung 2,9 bis 2,7 Volt; Reduktion 0 bis 1,6 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/2	90,7	9,3
2 1/2	88,6	11,4
5 1/2	87,2	12,8
6	86,1	13,9
21 1/2	87,5	12,5
22	84,7	15,3
24	86,3	13,7

Versuch 47. KK II. Temperatur 19 bis 18° C.; Spannung 2,7 bis 3,0 Volt; Reduktion 0 bis 3,1 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/2	59,2	40,8
2	56,2	43,6
5 1/2	58,0	42,0
24	64,9	35,1
24 1/4	66,1	33,9
44 3/4	51,0	49,0
45	49,0	51,0

Versuch 48. KK III. Temperatur 17 bis 19° C.; Spannung 2,9 bis 3,0 Volt; Reduktion 0,2 bis 1,1 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/4	39,9	60,1
1/2	37,4	62,6
1	31,4	68,6
2	33,4	66,6
2 3/4	35,3	64,7

Versuch 49. KK IV. Temperatur 15 bis 23° C.; Spannung 3,2 bis 3,0 Volt; Reduktion 0,3 bis 0,8 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/2	21,2	78,8
1	20,1	79,9
2	22,9	77,1
2h 55'	25,6	74,4

Versuch 50. KK V. Temperatur 14 bis 21° C.; Spannung 3,2 Volt; Reduktion 0,5 bis 1,5 %.

Zeit nach Beginn Stunden	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/4	41,7	58,3
1/2	36,3	63,7
1	33,1	66,9
2	31,2	68,8
2 3/4	31,0	69,0

Versuch 51. KK VI. Reduktion 0 bis 1,8 %.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur Grad C.	Spannung Volt	O_2-Entwicklung %	Oxydation der Kohle %
1/2	17	3,1	59,0	41,0
1	18,5	3,0	59,5	40,5
1 1/2	20	3,0	58,1	41,9
2	**56**	**2,4**	**6,6**	**93,4**
2 1/4	**56,5**	**2,4**	**3,2**	**96,8**
2 3/4	16	3,0	60,5	39,5
3	14	3,0	60,8	39,2

hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit. So ist KK II ebenso wie in saurer Lösung bedeutend widerstandsfähiger gegen Oxydation als die übrigen Kohlen. Ein anderes Stück von KK II (vergl. Versuch 46 und 47) nähert sich zwar den andern Kohlen. Eine Parallelität der Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Kohlen in Chloridlösungen mit ihrem Verhalten in Natronlauge oder Schwefelsäure ist aber nicht vorhanden. Die Verhältnisse sind im Gegenteil bei einzelnen Kohlen ganz verschoben.

Temperaturerhöhung bewirkt beträchtliche Beschleunigung der Oxydation (siehe Versuch 51).

Bei einigen der vorstehenden Versuche waren die Kohlen vorher gewogen worden. Nach den Versuchen wurden diese mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und wieder gewogen, so dass ihr Gewichtsverlust festgestellt werden konnte. In Versuch 41 hatte KK VI in 24 Stunden 16,9 g an Gewicht verloren. In Versuch 34 und 35 zusammen nahm NK I um 20,7 g ab in 19 1/4 Stunden. Bei Versuch 44 hatte NK I in 22 Stunden 3,2 g,

bei Versuch 47 KK II in 45 Stunden 21,2 g verloren. Der Gewichtsverlust von KK III, KK IV und KK V wurde in einem besonderen Versuch 52 ermittelt. Die drei Kohlen wurden in verschiedenen Zellen, die 20 prozentige Schwefelsäure enthielten und hintereinander geschaltet waren, 9 Stunden mit 2 Amp. elektrolysiert. KK III war nach dieser Zeit ganz zerfallen. Die Gewichtsverluste betrugen für KK III 42,0 g, KK IV 9,2 g, KK V 15,9 g. Den Verlust verschiedener Kohlen in Schwefelsäure (200 g konzentrierte H_2SO_4 im Liter) auf 100 Amp.-Stunden berechnet, zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11.

Bezeichnung der Kohlen	NK I	KK III	KK IV	KK V	KK VI
Verlust für 100 Amp.-Stunden in g	54	233	51	88	35

Interessant ist der Vergleich der Tabelle 11 mit Tabelle 10, woraus wir ersehen, dass der Gewichtsverlust der Kohlen, der sich ja aus der Summe von chemischem Angriff und mechanischem Abfall ergiebt, unter den gewählten Bedingungen in Schwefelsäure auch unter Berücksichtigung des verschiedenen chemischen Angriffs ein unverhältnismässig grösserer ist, als in Chloridlösungen, das aber das Verhältnis zwischen chemischem Angriff und Kohlenverlust in beiden Fällen für die verschiedenen Kohlen ähnliche Abstufungen aufweist. Da nun der chemische Angriff in Schwefelsäure für alle Kohlen etwa gleich ist, der Angriff in Chloridlösungen aber sehr verschieden, so kann es der Fall sein, dass von zwei Kohlen, die in Schwefelsäure den gleichen Verlust aufweisen, die eine in Chloridlösungen weniger an Gewicht verliert als die andere. Man kann somit aus dem gelegentlich zur Beurteilung von Anodenkohlen empfohlenen[1]), verschiedenen Gewichtsverlust zweier Kohlen in Schwefelsäure weiter nichts schliessen, als dass der Verlust durch mechanischen Zerfall bei ihnen ein verschiedener ist. Der faktische Verlust der Kohlen in Chloridlösungen aber ist bedingt durch den chemischen Angriff, welchen sie gerade in solchen Lösungen erfahren; über diesen erhalten wir jedoch durch die Untersuchung in Schwefelsäure keinerlei Auskunft. Besonders hervorgehoben sei, dass unter den bei der Alkalichlorid-Elektrolyse in chemischer Hinsicht nicht allzu verschiedenen Kunstkohlen KK III, KK IV und KK V stets (vergl. auch S. 1017, Nr. 73) die durch grösste Härte ausgezeichnete KK IV den geringsten mechanischen Abfall aufweist, also die grösste Dauerhaftigkeit unter den genannten Kohlen besitzt.

1) Chemiker-Zeitung 1900, **2**, 264.

Ebenso wie in Chloridlösungen ist bei meinen Versuchen auch in Natronlauge der Gewichtsverlust der Kohlen sehr viel geringer als in Schwefelsäure. So nahm NK I in Schwefelsäure für $19^1/_4$ Stunden 20,7 g ab; in Natronlauge für 22 Stunden 3,2 g.

Die Thatsache, dass die Kohlen in Schwefelsäure weit mehr oxydiert werden als in Natronlauge, findet zweifellos ihre Erklärung in dem weit höheren Potential des Sauerstoffs aus saurer Lösung gegenüber dem aus alkalischer Lösung.

Die in der Einleitung zu diesem Abschnitt gestellte Frage müssen wir nun in ihrem ersten Teil dahin beantworten: 1. Das Oxydationsvermögen des elektrolytischen Sauerstoffs gegen Kohlen ist abhängig a) von der natürlichen Widerstandsfähigkeit der Kohlen gegen Sauerstoff, b) von der mit der Temperatur steigenden Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs auf die Kohlen, c) von dem Potential des Sauerstoffs; 2. zwischen der Angreifbarkeit der Kohlen bei der elektrolytischen Oxydation in Schwefelsäure und Natronlauge und ihrer Angreifbarkeit in Chloridlösungen herrscht keine direkte Beziehung.

d) Ueber die Produkte der Oxydation der Kohle.

Als Produkte bei der elektrolytischen Oxydation der Kohlen treten, wie schon mehrfach erwähnt, flüchtige und nichtflüchtige Stoffe auf.

Unter den flüchtigen Verbindungen kommt allein wesentlich in Betracht die Kohlensäure, die in Schwefelsäure etwa die Hälfte, in Chloridlösungen mehr als die Hälfte der Oxydationsprodukte bildet. In Alkali tritt jedenfalls auch reichlich Kohlensäure auf, wie man sich durch Ansäuern des Elektrolyten überzeugen kann, wobei kräftige CO_2-Entwicklung sich zeigt.

Die nicht flüchtigen Stoffe sind im allgemeinen sehr komplizierte Körper[1]), vor allem die braunen, humusartigen Verbindungen, die stets auftreten, wenn amorphe Kohle oxydiert wird, sei es auf chemischem oder elektrochemischem Wege.

Diese Körper zeigen die Eigentümlichkeit[2]) der Kolloïde, mit dem Strom zu wandern, und zwar schlagen sie sich an der Kathode nieder. In Wasser sind sie zum Teil löslich, besonders leicht in alkalischem Wasser. Ob diese Eigenschaft mit der mancher kolloïdalen Substanzen, durch Alkali verflüssigt zu werden, zu vergleichen ist, oder ob wir es mit einer Art Salzbildung zu thun haben, indem die Körper den Charakter von Säuren haben, möchte ich nicht entscheiden. Die Löslichkeit in Säuren, besonders in konzentrierten, ist gering. Dasselbe ist der Fall in Salzlösungen, weshalb die Verbindungen sich wieder aus ihrer Lösung aussalzen lassen.

Mit diesen Eigenschaften ist auch die verschiedene Färbung der Elektrolyten bei Verwendung von Kohlenanoden zu erklären. In Alkali tritt bald Braunfärbung auf, viel später in schwefelsaurer Lösung, und sie ist hier verschieden mit der Konzentration der Säure. In konzentrierten Chloridlösungen tritt kaum Färbung des Elektrolyten ein, dagegen kann in verdünnten Lösungen die Erscheinung sich zeigen; beispielsweise wenn bei langer Fortführung des Diaphragmenprozesses die Anodenlauge an Chlorid allmählich stark verarmt ist, oder auch beim Auslaugen der in konzentrierter Lösung benutzten Anoden.

e) Kritik der Versuche Zellners.

Meine Ergebnisse weichen in vieler Beziehung erheblich von denen ab, zu denen Zellner bei seinen früher erwähnten Untersuchungen kam. Zellner arbeitete wesentlich mit Schwefelsäure als Elektrolyten und zog daraus Folgerungen für die Chloridelektrolyse. Warum aber keine Uebereinstimmung zwischen dem Verhalten der Kohlen in Schwefelsäure und in Chloridlösungen besteht, ist in den speziellen elektrochemischen Verhältnissen begründet, die Zellner nicht genügend berücksichtigt hat.

Mit besonderen elektrochemischen Vorgängen ist wohl auch die Thatsache zu erklären, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure der Kohlenverlust mit verschieden gewählten Bedingungen variiert, obgleich, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, der chemische Angriff derselbe ist. So hat z. B. Coehn gefunden, dass bei der Elektrolyse gleicher Volumina von konzentrierter H_2SO_4 und Wasser bei 90° fast gar kein mechanischer Zerfall stattfindet, was ich in Versuch 42 unter diesen Bedingungen ebenfalls beobachtet habe, obgleich der chemische Angriff dort fast 100 % betrug.

Ist nun der chemische Angriff gleich gross unter verschiedenen Bedingungen, der Gesamtverlust der Kohlen aber verschieden, so muss dies daran liegen, dass der mechanische Verlust der Kohlen in beiden Fällen nicht derselbe ist. Diese Erscheinung nur mit der sprengenden Wirkung der in der Kohle auftretenden Gase zu erklären, ist nach meiner früheren Beobachtung hierüber nicht möglich; auch müsste dann im allgemeinen der mechanische Zerfall in der Hitze grösser sein als in der Kälte, da ja die Gase in jenem Falle ein grösseres Volumen einnehmen als in diesem.

Bei der Elektrolyse von Schwefelsäure mit stärkeren Strömen kommen für die Entladungsvorgänge an der Anode wesentlich nur die Anionen der Schwefelsäure in Betracht. Ist die Anode eine Kohle, die infolge ihrer Porosität Teile des Elektrolyten in sich aufnimmt, so werden an ihrer Oberfläche, zum Teil auch in ihrem Innern, $H\bar{S}O_4$- oder $\bar{\bar{S}}O_4$-Ionen entladen und kehren unter Sauerstoffentwicklung, wodurch weiterhin Oxydation der Kohle bewirkt wird, in die Lösung zurück. Durch Wanderung kommen aber zu den schon vorhandenen $H\bar{S}O_4$- und $\bar{\bar{S}}O_4$-Ionen an der Anode immer noch neue hinzu. Soweit nun der Elektrolyt nicht von der Kohle eingeschlossen wird, sorgt die Gasentwicklung an den Elektroden für einen Ausgleich der Konzentrationsverschiedenheiten, soweit aber die Anionen durch den Strom in das Innere der Kohlen hineintransportiert worden sind, ist dieser Ausgleich erschwert, und die Folge davon muss eine Anreicherung der $H\bar{S}O_4$- und $\bar{\bar{S}}O_4$-Ionen, d. h. eine Erhöhung der Konzentration der Schwefelsäure im Innern der Kohle sein. Da nun bei Schwefelsäure je nach ihrer

1) Litteratur siehe Vogel, Zeitschrift für Elektrochemie **2**, 581.

2) Siehe Haber, Technische Elektrochemie S. 181.

ursprünglichen Konzentration eine weitere Konzentration der Säure eine Erhöhung oder eine Verminderung ihrer Leitfähigkeit bedeutet, so wird im Falle, dass im Innern der Kohle besser leitende Schichten auftreten, der Strom in grösserem Maasse auch im Innern der Kohle in den Elektrolyten übertreten, als im umgekehrten Falle, und je mehr die Kohle von innen heraus angegriffen wird, um so grösser muss auch ihr mechanischer Zerfall sein.

So ist wohl die Beobachtung Zellners zu erklären, welcher fand, dass die Zerstörung einer Kohle etwa der verwendeten Stromdichte proportional war. Bei dem betreffenden Versuche hatte Zellner nämlich fünfprozentige Schwefelsäure benutzt, die bei gewöhnlicher Temperatur den Strom viel schlechter leitet als Säure von höherer Konzentration. Je mehr er nun die Stromdichte erhöhte, um so mehr musste sich auch die Säure im Innern der Kohle konzentrieren, da bei hoher Stromdichte die Diffusion infolge der kürzeren Zeit weniger wirksam ist.

(Fortsetzung folgt.)

REPERTORIUM.

NICHTWÄSSERIGE LÖSUNGEN.

Nachdem die Arrheniussche Dissociationstheorie für wässerige Lösungen eine sehr weitgehende theoretische Beherrschung ihres elektrischen Verhaltens ermöglicht hatte, war es durch Untersuchung vieler nichtwässeriger Lösungen mehrfach zu Tage getreten, dass die beiderseitigen Unterschiede sehr gross in dem Sinne sein müssen, dass das Wasser in der Mannigfaltigkeit der Lösungsmittel ein ausgesprochenes Extrem bildet. Deshalb gewinnt eine möglichst vielseitige Durchforschung von Lösungen besonderes Interesse, deren Medien dem Wasser in verschiedenen Beziehungen analog sind und so Vergleiche zulassen. Ueber einige hierher gehörige Arbeiten sei in folgendem berichtet:

G. di Ciommo, **Ueber die Leitfähigkeit von $NaOH$ und KOH in Glycerin.** [Il nuovo Cimento [V], 2, 81—88 (1901).] Verfasser hat die Leitfähigkeit von $NaOH$ und KOH in möglichst reinem, 96 prozentigem Glycerin untersucht. Die Lösungen wurden durch Vermischen der konzentriertesten Lösung mit Glycerin, diese durch Auflösen einer abgewogenen Menge des Alkalihydrates in Glycerin hergestellt. Die Leitfähigkeiten wurden nach der bekannten Methode von Kohlrausch gemessen und in Quecksilbereinheiten angegeben. Ebenso wie in wässrigen Lösungen sind die Leitfähigkeiten von $NaOH$ und KOH in Glycerin annähernd gleich und erreichen Maxima, und zwar ebenfalls für $NaOH$ bei einer geringeren Konzentration als für KOH. Während jedoch die Konzentrationen, bei denen in wässeriger Lösung die Leitfähigkeit Maxima aufweisen, in einem scheinbar zufälligen Verhältnis stehen (15 % : 29,4 %), stehen die entsprechenden Konzentrationen in Glycerinlösungen im Verhältnis der Molekulargewichte, nämlich 5 % : 7,03 % = 0,713 (40 : 56 = 0,714). Das Maximum liegt also bei gleich normalen Konzentrationen, und zwar ist die Leitfähigkeit ungefähr 10^6 mal geringer als bei den gleichen Konzentrationen in H_2O. Bemerkenswert ist noch der wesentlich höhere Temperaturkoëffizient. Derselbe beträgt für die konzentriertesten untersuchten Lösungen 21 % und 17 % pro Grad Celsius gegen 3 % und 7 % in H_2O.

O. Sackur.

Eine ausserordentlich interessante Untersuchung über **flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel** veröffentlichen P. Walden und M. Centnerszwer (im Bulletin de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Ptbg. [V] XV, S. 17—119, 1901). Das Lösungsmittel SO unterscheidet sich insofern von den bisher meist untersuchten (H_2O, NH_3 u. s. w.), als es aus zwei chemisch sehr ähnlichen Elementen besteht, und es war deshalb nicht unwahrscheinlich, dass sich hier besondere Verhältnisse ergaben. Die Leitfähigkeit in Ohm^{-1} (der Verfasser giebt leider alle Zahlen in reciproken Siemens-Einheiten) des sorgfältig durch Fraktionierung gereinigten SO_2 betrug bei wiederholten Proben bei 0^0 $0{,}96 \cdot 10^{-7}$, was dafür spricht, dass dies die Eigenleitfähigkeit darstellt, die sonach zwischen der des reinsten Wassers ($0{,}43 \cdot 10^{-7}$ bei 18^0) und reinsten Ammoniaks ($1{,}42 \cdot 10^{-7}$ bei -79^0) liegt. Welches die Ionen des SO_2 sind, lässt sich nicht entscheiden; Verf. vermutet, dass ein $S^{....}$-Ion (resp. $SO^{..}$) existieren könne, da die beobachtete Leitfähigkeit von geschmolzenem $TeCl_4$ die Existenz eines $Te^{....}$-Ions nahelegt. SO_2 besitzt ein sehr erhebliches Lösungsvermögen für die meisten binären Haloïdsalze, insbesondere die Jodide, und fast alle Salze organischer Basen, ausserdem viele organische Nichtelektrolyte. Alle Salzlösungen leiten elektrolytisch etwa in der Grössenordnung der Wasserlösungen, in manchen Fällen sogar besser als diese. Von den Gesetzen der wässrigen Lösungen gilt aber weder das einer Additivität der Leitfähigkeiten (Kohl-



rauschs Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung) selbst bei den grössten Verdünnungen (etwa $^1/_{2000}$ Mol/Liter), noch eine der drei Formeln für das Verdünnungsgesetz. Hieraus kann bereits auf eine komplizierte Molekularkonstitution der SO_2-Lösungen geschlossen werden, die auch anderweit wahrscheinlich wird. Die Höhe der molekularen Leitfähigkeit nimmt ab in der Reihe von Jodid, Bromid, Chlorid, Rhodanid, ist aber viel erheblicher von der Natur der Kationen abhängig, indem Rb-Salze gut, Na-Salze viel schlechter leiten, die Ammoniumbasen meist um so besser, je weitergehend sie substituiert sind. Die Komplexbildung, z. B. zwischen KJ und HgJ_2 oder J_2, führt zu besseren Leitfähigkeiten als die des blossen KJ, trotzdem die Komplexanionen in Wasser schwer beweglich sind. Diese Beobachtung könnte sich aber damit im Einklang so erklären (Ref.), dass zwar das einfache Salz, nicht aber das komplexe associiert (z. B. K_2J_2 aus KJ) ist, und deshalb letzteres stärker elektrolytisch gespalten ist.

Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit ist, anders wie bei wässrigen Lösungen, für die Salze ganz individuell verschieden und nur bei tiefen Temperaturen, wie dort, positiv; bei allen Elektrolyten in SO_2 ist ein Maximum der Leitfähigkeit vorhanden oder angedeutet, welches nach den für jedes Salz berechneten quadratischen Interpolationsformeln für folgende Lösungen bei folgenden Temperaturen t_{max} liegt:

	Liter/Mol	Λ	t_{max}
KJ	120,3	65,8	$-21{,}5^0$
KJ	12,1	45,7	$-17{,}5^0$
$N(C_7H_7)H_3Cl$	10,8	6,42	$-78{,}7^0$
$S(CH_3)_3J$	33,7	92,2	$+11{,}03^0$
NH_4CNS	101,4	38,0	$-45{,}6^0$
NH_4CNS	10,1	82,6	$-35{,}3^0$
$N(C_2H_5)_4J$	94,6	123,5	$+34{,}2^0$
$N(CH_3)_4Cl$	109,6	106,7	$+5{,}35^0$

Die Λ-Werte geben zugleich ein Bild der sehr verschiedenen Aequivalentleitfähigkeiten, die für untereinander gleiche Verdünnungen noch durch folgende Zahlen illustriert werden:

für	RbJ	KJ	NH_4J	NaJ
$\Lambda_{32} =$	45,4	41,3	38,7	31,6
für	$N(CH_3)H_3Cl$	$N(CH_3)_2H_2Cl$	$N(CH_3)_3HCl$	$N(CH_3)_4Cl$
$\Lambda_{1024} =$	38,1	37,0	42,1	151,2
für	$N(C_2H_5)H_3Cl$	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	$N(C_2H_5)_3HCl$	
$\Lambda_{1024} =$	11,4	43,4	58,5	
für	$N(C_7H_7)H_3Cl$			
$\Lambda_{1024} =$	31,7			

Die Temperaturkoëffizienten sind in der Nähe von 0^0 meist sehr gross, schwankend zwischen $+0{,}445$ und $-0{,}35$; die bestleitenden Substanzen haben meist die positiv grössten Koëffizienten, und umgekehrt. Mit steigender Konzentration nimmt in den zwei beobachteten Fällen, wie in Wasser, der Koëffizient ab. Wenn Verf. aus diesen Verhältnissen schliesst, dass die untersuchten Elektrolyte bei ihrer Dissociation in Ionen Wärme entwickeln, so ist dies wohl exakter so auszudrücken, dass die durch Temperatursteigerung hervorgerufene Aenderung der Molekularkonstitution, d. h. die Summe von Ionisation und Zerfall associierter in einfache Molekeln, exotherm ist — und das Gesamtbild der Thatsachen spricht dafür, dass die Disgregation hier einen sehr wesentlichen Anteil ausmacht. Die grosse Verschiedenheit des Verhaltens der untersuchten Stoffe macht es auch unwahrscheinlich, dass dieselbe bei irgend einer willkürlichen Temperatur in vergleichbaren Zuständen vorhanden sind.

Die Ausdehnung der Untersuchung von Leitfähigkeiten auf höhere Temperaturen ergab eine durchgängige Abnahme derart, dass bei Annäherung an den kritischen Punkt (157^0) die Leitfähigkeit praktisch verschwindet. Der Schluss des Verf., dass die Ionenleitung demnach nur an den flüssigen Aggregatzustand gebunden sei, ist jedoch nicht zuzugeben, da eine gleichzeitig erschienene Untersuchung von Hagenbach **über die Aenderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure über den kritischen Punkt** (Drud. Ann. **5**, 276—312. 1901) in unzweideutiger Weise die, wenn auch sehr geringe, elektrolytische Leitung in SO_2-Gas nahe seiner Kondensation festgestellt hat. Dass die Leitung elektrolytischer Natur ist, ging hierbei aus dem Nachweis einer Polarisation hervor. Um die Grössenordnung zu kennzeichnen, sei angeführt, dass die Leitfähigkeit von an KCl gesättigtem SO_2 von Hagenbach beobachtet wurde bei 18^0: $3{,}9 \cdot 10^{-5}$, bei 100^0: $1{,}1 \cdot 10^{-5}$, bei 140^0: $3{,}2 \cdot 10^{-6}$, bei der kritischen Temperatur $155{,}5^0$: $9{,}7 \cdot 10^{-8}$.

Es sei hinzugefügt, dass ein absolutes Verschwinden der elektrolytischen Eigenschaften schon durch die Ueberlegung ausgeschlossen wird, dass man ja eine Lösung, die bei niederer Temperatur unter einen konstanten Druck von mehr als dem kritischen gesetzt elektrolytisch leitet, kontinuierlich über die kritische Temperatur erhitzen kann, und nachher weiter kontinuierlich durch Erniedrigung des Druckes auf die direkt beim Erhitzen erreichten Zustände überzugehen vermag. Hierbei fällt offenbar jeder logische Grund für ein Aufhören der Leitfähigkeit fort.

Doch zurück zu den Waldenschen Ergebnissen:

Sehr auffällig ist die Thatsache, dass tertiäre Basen, wie Chinolin, Pyridin, α-Picolin, auch Triphenylphosphin, erhebliche, mit der Verdünnung zunehmende Molekularleitfähigkeiten zeigen, bei denen der Ref. sogar das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz annähernd erfüllt

findet. Die Annahme, dass der Stickstoff dieser Basen fünfwertig wird und so ein mit zwei Ladungen versehenes Kation entstehen lässt, dessen zweiwertiges Anion das SO_2 würde, möge dahingestellt bleiben. Nach den bei den anderen Stoffen mitgeteilten Daten über die zur Lösung benutzte SO_2, die stets erheblich (6- bis 200fach) besser leitete, als die reinste, wäre vielleicht auch an die Wirkung von im Lösungsmittel enthaltenem Wasser zu denken. Doch sind auch in flüssigem Ammoniak von Franklin und Kraus (s. w. u.) abnorme Elektrolyte, wie Nitrokohlenwasserstoffe, Sulfosäureamide, entdeckt worden.

Zur weiteren Charakterisierung der SO_2-Lösungen wurde durch Untersuchung seiner Siedepunktserhöhungen (nach der Landsberger-Walker-Lumsdenschen Methode) der Molekularzustand der gelösten Stoffe ermittelt. Die Siedekonstante, aus der latenten Verdampfungswärme = 91 Cal, berechnet, ist 15°/Mol, und bestätigte sich an Toluol, Acetanilid, Naphthalin, Triphenylmethan, Weinsäurediisobutylester und β-Naphtholpikrat (das letztere in SO_2-Lösung völlig dissociiert).

Bei den elektrolytischen Substanzen fand sich nun auffallenderweise, dass trotz der durch die Leitfähigkeit erwiesenen Ionenspaltung die aus je einem Mol gelösten Stoffes entstehende Anzahl i von Molen nicht nur nicht grösser, sondern erheblich kleiner als 1 war, wie folgende Tabelle zeigt:

$v =$	1	2	4	8	16
KJ $i =$	0,42	0,55	0,63	0,74	0,86
$KCNS$	0,41	0,49	0,60	0,68	0,71
NaJ	—	0,57	—	—	—
NH_4J	0,41	0,53	0,64	0,71	0,82
NH_4CNS	0,29	0,40	—	—	—
RbJ	0,52	0,61	0,73	0,82	0,85
$N(CH_3)_1H_3Cl$	0,28	0,38	0,49	0,62	0,81
$N(CH_3)_2H_2Cl$	0,87	0,79	0,76	0,82	0,86
$N(CH_3)_3HCl$	1,12	1,00	0,99	0,96	0,96
$N(CH_3)_4Cl$	1,16	1,08	1,05	1,03	1,02
$N(CH_3)_4Br$	1,30	1,10	1,01	0,97	0,95
$N(CH_3)_4J$	1,26	1,20	1,16	1,18	1,23
$N(C_2H_5)H_3Cl$	0,43	0,50	0,62	0,68	0,71
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	0,70	0,69	0,70	0,76	0,78
$N(C_2H_5)_3HCl$	1,15	1,06	1,06	1,05	1,06
$N(C_2H_5)_4J$	1,61	1,39	1,27	1,17	1,11
$N(C_7H_7)H_3Cl$	0,44	0,51	0,59	0,72	0,80
$S(CH_3)_3J$	0,84	0,97	1,03	1,06	1,08

Dies spricht zweifellos für eine sehr erhebliche Molekularassociation, welche die durch Ionisation vermehrte Molzahl stark überkompensiert und zugleich beweist, dass der Ionisationsgrad meist nur sehr unbeträchtlich ist. Damit steht im Einklang die bei den Leitfähigkeiten gefundene Mannigfaltigkeit der Verhältnisse, und die auffallend hohe Leitfähigkeit müsste dann die Folge einer sehr viel grösseren Ionenbeweglichkeit als in Wasser sein. Eine plausible Deutung fehlt einstweilen für das allen Regeln widersprechende Abnehmen der i-Werte mit steigender Verdünnung.

Die hier gänzlich fehlende annähernde Uebereinstimmung der i-Werte mit dem Wert $1 + \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, wie sie für wässrige Lösungen besteht, gestattet einen interessanten Schluss auf die Verhältnisse im Wasser: hier ist offenbar die Molekularassociation des nichtionisierten Teils der Elektrolyte so klein, dass die bekannten einfachen Gesetze gelten, die mit der Dissociationstheorie Hand in Hand gehen, und man muss es für einen glücklichen Umstand[1]) ansehen, dass die Natur in den wässerigen Elektrolytlösungen dem Physiker gerade die einfachsten zuerst in die Hand gespielt hat, um an ihnen die fundamentalen Beziehungen klarzulegen, die innerhalb der durch die Molekularassociation komplizierten Verhältnisse der nichtwässerigen Lösungsmittel gewiss sobald nicht entdeckt worden wären. Ein Vergleich mit den Untersuchungen anderer Lösungsmittel (wie NH_3, N_2O_4 u. s. w.) lässt die Annahme der Polymerisation in der That begründet erscheinen, auch spricht dafür der Umstand, dass SO_2 selbst gemäss dem Temperaturkoëffizienten seiner Oberflächenspannung (Grunmach) monomer ist, indem solche Lösungsmittel die Association gelöster Stoffe gerade begünstigen (Dutoit). Es dürfte kein Zweifel sein, dass auch bei wässrigen Lösungen die Association dort eine Rolle spielt, wo die einfache Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Gefrier- oder Siedepunktsänderung nicht gilt, also bei den meisten mehrwertigen Salzen; und gerade darin liegt der Wert der vorliegenden gründlichen und ausgedehnten Untersuchung, dass sie diese Verhältnisse aufdeckt. Die sehr vollständige Citierung und sorgfältige Diskussion der einschlägigen Litteratur giebt der Abhandlung zugleich den Charakter einer Monographie der nichtwässerigen Lösungen (vergl. diese Zeitschrift **4**, 414: Cady; **6**, 338: Goodwin-Thompson; **6**, 384: Lincoln).

Von grossem Interesse ist der Vergleich der Walden-Centnerszwerschen Resultate mit denen von Frankland und Farmer über **flüssiges Stickstoffperoxyd als Lösungsmittel** (Proc. Chem. Soc. **17**, Nr. 241, S. 201, 1901). Danach ist N_2O_4 zwar ein gutes Lösungsmittel für organische Stoffe, doch zeigen HCl und andere Säuren keine messbare Leitfähigkeit.

1) Ein Gegenstück zur Geschichte der Gefrierpunktsgesetze, die in ihrer Einfachheit gerade an nichtwässerigen Lösungen von Raoult erkannt wurden, nachdem die wässerigen Lösungen wegen der Ionisationskomplikationen undurchsichtige Verhältnisse ergeben hatten.

Es wurde mittels der molekularen Siedepunktserhöhung von 13,7° (an Nitrobenzol u. s. w. gefunden) konstatiert, dass die meisten organischen Säuren zu Doppelmolekeln associiert sind; Ausnahmen bilden jedoch die Nitrophenole.

Anorganische Salze werden jedoch von N_2O_4 gar nicht gelöst, so dass hiernach ohne vorläufig ersichtlichen Grund eine grosse Verschiedenheit zwischen SO_2 und N_2O_4 besteht. Letzteres besteht auch in flüssiger Form, gemäss Bestimmungen von Ramsay und Shields aus Molekeln der Form N_2O_4, während ersteres SO_2 ist. Die Dielektrizitätskonstante ist für SO_2 13,75 (Coolidge), für N_2O_4 anscheinend noch nicht bestimmt.

Aus früheren Arbeiten von Franklin und Kraus, deren Besprechung ausführlich im Jahrbuch der Elektrochemie **7**, 145—150 vorliegt, sei im Zusammenhang mit obigem folgendes über die **Lösungen in flüssigem Ammoniak** (Amer. Chem. Journ. **21**, 1—14; **23**, 277—313; **24**, 83—93) noch mitgeteilt: Bezüglich der für wässrige Lösungen gültigen Gesetze stehen sie in der Mitte zwischen H_2O- und SO_2-Lösungen; die Association der gelösten Stoffe ist in NH_3 geringer als in SO_2, damit in Uebereinstimmung konvergieren die Leitfähigkeiten vieler Salze in NH_3 nach einem bei noch messbaren Verdünnungen erreichten Grenzwert für völlige Dissociation, und die Leitfähigkeiten sind sehr hoch im Vergleich zu Wasser, auch hier wie in SO_2 der Annahme entsprechend, dass in diesen kondensierten Gasen die Ionenbeweglichkeit erheblich grösser als in Wasser ist. Die Eigentümlichkeit, dass Sulfonsäureamide, Nitrokohlenwasserstoffe, ja selbst Aldehyde elektrolytische Lösungen in NH_3 bilden, ist schon oben berührt worden, und es lässt sich vermuten, dass das weitere Studium solcher scheinbarer Abnormitäten auf den Chemismus der Ionenbildung ein neues Licht werfen wird. R. A.

AMERIKANISCHE ELEKTROCHEMISCHE GESELLSCHAFT.

Ueber die geplante Gründung einer

Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft

erhalten wir folgende Mitteilungen.

In den Räumen des Ingenieurklubs in Philadelphia wurde am 1. November eine Versammlung abgehalten, um die Frage zu erörtern, ob eine nationale elektrochemische Gesellschaft auf der gleichen Grundlage, wie die Amerikanische Chemische Gesellschaft und das Amerikanische Institut elektrischer Ingenieure zu organisieren sei.

20 bis 30 Interessenten wurden eingeladen oder aufgefordert, ihre Ansichten brieflich zu äussern. Die meisten dieser Mitteilungen, insonderheit aus den elektrochemischen Industrieen, waren der Bildung einer solchen Gesellschaft günstig; die Minorität hielt die Zeit für eine derartige Gesellschaft noch nicht gekommen und war der Meinung, dass die beiden obengenannten Gesellschaften den Erfordernissen genügen, dass auch genug andere Gesellschaften beständen, in deren Organen man elektrochemische Abhandlungen unterbringen könne.

Anwesend waren Vertreter von New York City, von den Universitäten Cornell, Lehigh und Johns Hopkins, von der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, dem Amerikanischen Institut der elektrischen Ingenieure, des Franklin Institutes u. s. w. Professor Jos. W. Richards, Vicepräsident der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft, war Vorsitzender, und Carl Hering, der frühere Präsident des Amerikanischen Instituts elektrischer Ingenieure, Sekretär. Alle Anwesenden stimmten darin überein, dass das einzige Bedenken sei, ob genügend Mitglieder zur erfolgreichen Bildung einer solchen Gesellschaft gefunden werden würden. Ein Komitee unter dem Vorsitz von Dr. Doremus vom College of the City of New York wurde bestimmt, Mitglieder zu werben. Falls sich mehr als 75 zum Beitritt verpflichten, so würde die Gesellschaft sich konstituieren. In diesem Falle würde ein bereits bestimmtes Komitee eine offizielle Versammlung veranstalten, in der die Gesellschaft gegründet, sowie Vorträge gehalten und diskutiert werden sollen.

Ferner wurde beschlossen, dass der Name der Gesellschaft „American Electrochemical Society" lauten, dass die Beiträge 5 Doll. jährlich nicht übersteigen und dass anfangs nur wenige und kurze Zusammenkünfte im Jahre in verschiedenen Städten stattfinden sollen.

Die Vereinigung der bisher über mehr als ein halbes Dutzend vorhandener amerikanischer Organe zerstreuten elektrochemischen Abhandlungen und der diesbezügliche Meinungsaustausch an einer Stelle erscheint allein schon als ein ausreichender Grund für die geplante Neugründung.

Es wurde auch auf die Thatsache hingewiesen, dass die Jahresproduktion elektrochemischer Erzeugnisse Amerikas sich auf fast 100 Mill. Doll. beläuft, eine grössere Summe als die aller anderen Länder zusammen. Erst dann folgt Deutschland mit 14 Mill. Doll., und dies besitzt bereits längst eine blühende elektrochemische Gesellschaft mit mehr als 40 amerikanischen Mitgliedern. Auch hier wurde die Verquickung wissenschaftlicher und industrieller Interessen in der Elektrochemie als ein sehr glücklicher Gedanke anerkannt.

Der Geburt unserer amerikanischen Schwester sehen wir bei der Gleichheit der Interessen mit Freude und besten Wünschen erwartungsvoll entgegen. R. A.



PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Deutschland.

Anmeldungen.

(Text und Abbildungen dieser Anmeldungen können im Patentamte eingesehen werden. Bis zum Schlusse des zweiten Monats nach dem Datum der Auslage ist Einspruch gegen die Erteilung des Patentes zulässig. Auszüge aus diesen Anmeldungen können von den Abonnenten dieser Zeitschrift durch Vermittlung der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.)

Ausgelegt am 4. November 1901:

Brochet & Ranson, Paris, Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxyde auf elektrolytischem Wege. B. 29993 vom 7. 6. 01. Kl. 12m.

Besson, Caen, Frankreich, Verfahren zur Darstellung von Chloral. B. 26854 vom 25. 4. 00. Kl. 12o.

— Caen, Calvados, Verfahren zur Darstellung von Chloroform in ununterbrochenem Betriebe. B. 27379 vom 23. 7. 00. Kl. 12o.

v. Welsbach, Wien, Aus Osmium bestehende Fäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. W. 13630 vom 18. 1. 98. Kl. 21f.

Maschinenbau-A.-G. vorm. Gebr. Forstreuter, Oschersleben, Vorrichtung zum Entwässern von Rübenschnitzeln vor dem Auspressen. M. 19658 vom 1. 5. 01. Kl. 89b.

Am 7. November 1901:

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., Verfahren zur direkten Darstellung von Cyankalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle; Zusatz zur Anm. D. 10975; D. 11571 vom 12. 2. 01. Kl. 12k.

v. Welsbach, Wien, Spiral- oder wellenförmige Leuchtfäden aus Osmiumdrähten. W. 15988 vom 20. 2. 00. Kl. 21f.

Klinger, Gumpoldskirchen, Carbidzufuhr-Regler für Acetylenentwickler. K. 21335 vom 18. 5. 01. Kl. 26b.

Watzl & Frankenschwert, Nürnberg, Verfahren zum Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen durch Aufschmelzen. W. 17663 vom 13. 5. 01. Kl. 48b.

Am 11. November 1901:

Madden, Newark, New Jersey, Vorrichtung zum Pressen von Sammlerbatterie-Platten und dergl. M. 19879 vom 19. 6. 01. Kl. 49i.

Patenterteilungen.

Erteilt am 9. September 1901:

Diesler, Koblenz, Verfahren zur Darstellung von Carbiden. Nr. 125209 vom 20. 8. 98 ab. Kl. 12i.

Bruno, Rom, Sammlerelektrode. Nr. 124515 vom 7. 10. 99 ab. Kl. 21b.

Wiegand, Philadelphia, Zweipolige Sammlerelektrode. Nr. 124516 vom 6. 6. 00 ab. Kl. 21b.

d'Arnould, Paris, Verfahren zur Herstellung einer die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloïdhülle. Nr. 124517 vom 9. 8. 00 ab. Kl. 21b.

Bomel & Bisson, Berges & Co., Paris, Negative Polelektrode für Zinksammler; Zus. z. Pat. 96082. Nr. 124518 vom 30. 9. 00 ab. Kl. 21b.

Cisneros & Micka, Madrid, Verfahren zur Ladung einer Sammlerbatterie ohne Zusatzmaschine. Nr. 124647 vom 29. 11. 00 ab. Kl. 21c.

Schwerin, Wildenhoff, Verfahren der Extraktion von Zucker mittels Elektrizität. Nr. 124430 vom 27. 10. 00 ab. Kl. 89c.

Am 16. September 1901:

Kentler & Steinert, Cöln a. Rh., Vorrichtung zur magnetischen Scheidung; Zusatz zu Patent 115808. Nr. 124687 vom 2. 4. 99 ab. Kl. 1b.

— — — — Vorrichtung zur magnetischen Scheidung, insbesondere von schwach magnetischem Gut; Zusatz zu Pat. 115808. Nr. 124688 vom 2. 4. 99 ab. Kl. 1b.

The Sulphide Corporation, Limited, London, Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung. Nr. 124690 vom 28. 10. 99 ab. Kl. 1b.

— — — — — Vorrichtung zur nassen magnetischen Aufbereitung. Nr. 124461 vom 28. 10. 99 ab. Kl. 1b.

Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz, Bettenhausen, Verfahren zur Darstellung von festem Ammoniak. Nr. 124976 vom 21. 8. 00 ab. Kl. 12k.

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid. Nr. 124977 vom 16. 9. 00 ab. Kl. 12k.

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., Berlin, Abtreibeapparat für Ammoniakwasser. Nr. 124978 vom 28. 3. 01 ab. Kl. 12k.

Jeanty, Paris, Sammlerelektrode, welche aus kleinen, streifenartigen Teilelektroden besteht. Nr. 124786 vom 16. 5. 00 ab. Kl. 21b.

Gesellsch. zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., G. m. b. H., Cöln a. Rh., Verfahren und Ofen zum elektrischen Schmelzen und Läutern von Glas. Nr. 124702 vom 28. 6. 00 ab. Kl. 32a.

Marks, Frankfurt a. M., Vorrichtung zum Anfeuchten, Abkühlen, Desinfizieren und Odorisieren der Luft. Nr. 124996 vom 9. 10. 00 ab. Kl. 36d.

Haag, Halensee bei Berlin, Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. Nr. 125004 vom 6. 4. 99 ab. Kl. 40a.

Am 23. September 1901:

Dr. Frank, Charlottenburg, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. Nr. 125207 vom 2. 7. 99 ab. Kl. 12i.

Dr. Zühl & Eisemann, Berlin, Verfahren zur Darstellung von phosphor- und schwefelwasserstoff-freies Acetylen lieferndem Calciumcarbid. Nr. 125208 vom 16. 3. 00 ab. Kl. 12i.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, Verfahren zur Darstellung von Salzen der hydroschwefligen Säure in fester Form; Zus. z. Pat. 112483. Nr. 125303 vom 11. 1. 00 ab. Kl. 12i.

Langbein, Niederlössnitz, Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalien; Zus. z. Pat. 109233. Nr. 125304 vom 20. 6. 00 ab. Kl. 12i.

Griner, Paris, Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. Nr. 125060 vom 5. 7. 00 ab. Kl. 12n.

Knickerbocker Trust Company, New York, Sammlerelektrode. Nr. 125306 vom 14. 6. 99 ab. Kl. 21b.

— — — — — Sammlerelektrode; Zus. z. Pat. 125306. Nr. 125373 vom 14. 6. 99 ab. Kl. 21b.



Am 30. September 1901:

Dr. Keppich, Wien, Verfahren zur Trennung der Amine unter sich und von Ammoniak aus Ammoniakwässern. Nr. 125573 vom 23. 2. 01 ab. Kl. 12q.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäure-Estern von Phenolen. Nr. 126136 vom 13. 12. 99 ab. Kl. 12q.

Tribelhorn, Olten, Zweipolige Sammlerelektrode mit von einem Rahmen umschlossenen Masseblock. Nr. 125651 vom 23. 5. 00 ab. Kl. 21 b.

Am 7. Oktober 1901:

Dr. Nettl, Prag, Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Elektroden-Schutzvorrichtung. Nr. 125882 vom 4. 12. 00 ab. Kl. 12h.

Dr. Besemfelder, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Oxyden, insbesondere ätzenden Oxyden aus den betreffenden Haloïd- oder Sauerstoffsalzen; Zus. z. Pat. 123862. Nr. 125986 vom 17. 3. 01 ab. Kl. 12l.

Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Neu-Stassfurt, Verfahren zur Reinigung des nach dem Magnesiaverfahren dargestellten Kalium-Magnesiumcarbonats. Nr. 125987 vom 24. 3. 01 ab. Kl. 12l.

Kynaston, Liverpool, Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. Nr. 126317 vom 4. 12. 98 ab. Kl. 12l.

Bradley, Avon, und Jacobs, East Orange, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Benzol-, Naphthalin- und Anthracenreihe aus Metallcarbiden. Nr. 125936 vom 16. 12. 98 ab. Kl. 12 o.

Jüssen, Budenheim a. Rh., Verfahren zum Entsäuern und Klären von Fetten. Nr. 125993 vom 9. 11. 00 ab. Kl. 23a.

Dr. Meydenbauer, Berlin, Carbideinwurf-Vorrichtung für Acetylenentwickler. Nr. 125863 vom 17. 6. 00 ab. Kl. 26b.

Bauer & Rumpler, Graz, Carbidzuführungs-Vorrichtung für Acetylenentwickler. Nr. 126051 vom 28. 7. 00 ab. Kl. 26b.

Harmel, Boulzicourt, Verfahren zur Herstellung galvanisch wirkender Textilerzeugnisse. Nr. 125885 vom 9. 10. 00 ab. Kl. 30f.

Mies, Heidelberg, Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder deren Legierungen auf elektrolytischem Wege. Nr. 125799 vom 11. 10. 99 ab. Kl. 48a.

Buck, Bristol, Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstande. Nr. 126053 vom 20. 3. 00 ab. Kl. 48a.

Am 14. Oktober 1901:

Rossi, Naugthon, und Edmonds, New York, Verfahren zur Gewinnung des Titans aus titanhaltigen Eisenerzen. Nr. 126091 vom 20. 2. 01 ab. Kl. 18a.

Knöschke, Leipzig-Gohlis, Elektrodenmasse für Stromsammler. Nr. 126422 vom 4. 8. 99 ab. Kl. 21 b.

Desq, Argenteuil, und Francoual, Paris, Verfahren zur Herstellung eines Carbidpräparates. Nr. 126092 vom 19. 7. 00 ab. Kl. 26b.

Rocco, Triest, Carbidschalen-Anordnung für Acetylenerzeuger. Nr. 126298 vom 24. 10. 00 ab. Kl. 26b.

Kräsmeyer, Elsen i. W., Schutzmantel für Acetylenentwickler. Nr. 126299 vom 25. 12. 00 ab. Kl. 26b.

Buck & Them, Dinglingen, Durchlochte Carbidkörper. Nr. 126300 vom 15. 3. 01 ab. Kl. 26b.

Wehner, Leipzig, und Kandler, Braunschweig, Verfahren, Carbidpatronen herzustellen. Nr. 126330 vom 3. 3. 00 ab. Kl. 26b.

Am 21. Oktober 1901:

van Gestel, New York, Apparat zur elektrogalvanischen Behandlung von Geweben behufs Wasserdichtmachens. Nr. 126594 vom 18. 7. 00 ab. Kl. 8i.

Haack, Brüssel, Verfahren zur Darstellung von Schwefelnatrium unter gleichzeitiger Gewinnung von Salzsäure. Nr. 126601 vom 3. 11. 00 ab. Kl. 12i.

Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, A.-G., Stassfurt, Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid. Nr. 126441 vom 1. 5. 00 ab. Kl. 12k.

— Dasselbe. Nr. 126442 vom 1. 5. 00 ab. Kl. 12k.

Dr. Majert, Grünau bei Berlin, Verfahren zur Herstellung von fein verteiltem Kohlenstoff. Nr. 126670 vom 26. 12. 00 ab. Kl. 22g.

Magnier, Braugier, und Tissier, Paris, Verfahren zur Behandlung von Fettkörpern zwecks Umwandlung der Oelsäure in feste Fettsäuren. Nr. 126446 vom 3. 10. 99 ab. Kl. 23d.

Smith, San Domenico, Florenz, Acetylenentwickler mit Vorrichtung zum Durchlochen der Carbidbehälter. Nr. 126551 vom 14. 11. 99 ab. Kl. 26b.

Gossweiler, Ulm a. D., Carbidzuführungs-Vorrichtung. Nr. 126722 vom 8. 1. 01 ab. Kl. 26b.

Bergsoe, Kopenhagen, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weissblech, Legierungen und dergl., bezw. zur Reinigung des Rohzinns. Nr. 126949 vom 17. 11. 99 ab. Kl. 40a.

Baker, London, Verfahren zur Herstellung von Bormetallen unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid. Nr. 126492 vom 1. 2. 00 ab. Kl. 40b.

Am 28. Oktober 1901:

Bullier & Société des Carbures Métalliques, Paris, Verfahren zur Rückkohlung von Flusseisen mittels Calciumcarbids oder eines anderen Alkali-Erdcarbids. Nr. 126997 vom 12. 12. 00 ab. Kl. 18b.

Helberger, München-Thalkirchen, Aus biegsamem Isoliermaterial hergestellte Heizkörper mit eingepressten, auswechselbaren Heizdrähten. Nr. 126805 vom 25. 2. 00 ab. Kl. 21 h.

Boudreaux & Verdet, Paris, Gaswäscher mit übereinander liegenden Wasserbehältern. Nr. 126838 vom 15. 8. 00 ab. Kl. 26d.

Merck, Darmstadt, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. Nr. 126839 vom 2. 12. 00 ab. Kl. 40a.

Am 4. November 1901:

Skoglund, Brooklyn, Verfahren zur Gewinnung eines Ammoniumnitrat-Natriumnitrat-Gemisches. Nr. 127187 vom 6. 3. 01 ab. Kl. 12k.

Dercum, Philadelphia, Zweiflüssigkeitsbatterie mit durch ein Diaphragma von der Erregerflüssigkeit getrennter, aus einem Bichromat und Schwefelsäure bestehender Depolarisationsflüssigkeit. Nr. 127088 vom 15. 5. 00 ab. Kl. 21 b.

Garassino, Turin, Sammlerelektrode, deren aus gelochtem Metallblech hergestellter Masseträger die wirksame Masse kastenartig umschliesst. Nr. 127203 vom 31. 5. 00 ab. Kl. 21 b.

Am 11. November 1901:

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Essigsäure-Anhydrid. Nr. 127350 vom 26. 6. 00 ab. Kl. 12c.

Vörg, München, Sammlerelektrode mit gitterartig durchbrochenem und von einem Rahmen umschlossenen Masseträger. Nr. 127274 vom 1. 4. 00 ab. Kl. 21 b.



Sächsische Akkumulatorenwerke, A.-G., Dresden-A., Formierflüssigkeit für aus Blei bestehende Sammlerelektroden ohne Pastung. Nr. 127275 vom 24. 5. 00 ab. Kl. 21 b.

Bremer, Neheim, Mit Metall- oder Metalloïdsalzen versetzte Elektroden für Bogenlampen. Nr. 127333 vom 25. 7. 99 ab. Kl. 21 f.

Chavarria-Contardo, Sèvres, Durch Bestrahlung wirkender elektrischer Ofen mit kontinuierlicher Beschickung. Nr. 127340 vom 26. 8. 00 ab. Kl. 21 h.

SPRECHSAAL.

Die **Nobel-Komitees** der schwedischen Königl. Akademie der Wissenschaften bitten um Veröffentlichung folgender

Bekanntmachung:

Da viele Personen bei den Nobel-Komitees der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm teils um Nobel-Preise für Physik oder Chemie, teils um Unterstützungen sich beworben haben, so wird hierdurch mitgeteilt:

1. dass der § 7 der Statuten der Nobel-Stiftung vorschreibt: „Zur Preisbewerbung zugelassen werden nur diejenigen, die von zuständiger Person schriftlich vorgeschlagen worden sind. Etwaige persönliche Gesuche um Berücksichtigung bei der Verteilung der Preise werden nicht beachtet."

2. dass in den Sonder-Satzungen, betreffend die von der Königl. Akademie der Wissenschaften zu vergebenden Preise der Nobel-Stiftung u. s. w. zwar in § 20 Spezialfonds erwähnt werden, von denen Unterstützungen ausgeteilt werden können, „um zu den vom Testator beabsichtigten Zwecken solche Arbeiten auf dem Gebiete der Physik und der Chemie zu fördern, die in wissenschaftlicher und praktischer Beziehung bedeutungsvoll erscheinen", doch können diese Spezialfonds nicht zu stande kommen, bevor der Nobel-Preis für Physik oder Chemie in einem oder mehreren Jahren nicht vergeben worden ist, und können deshalb früher auch keine Unterstützungen ausgeteilt werden.

Stockholm, 26. Oktober 1901.

Von Interesse dürfte die gleichzeitig gemachte Mitteilung sein, dass die Preise für dieses Jahr etwa 151000 Kronen betragen.

Den diesjährigen Nobel-Preis für Chemie erhielt J. H. van't Hoff, den für Physik W. C. Röntgen.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die „Kontinentale Gesellschaft für angewandte Elektrizität" baut in Landeck in Tirol eine Fabrik zur Darstellung von Silicium und Siliciumkupfer nach den Patenten von Scheid, sowie zur Darstellung von Baryumsalzen nach dem Verfahren von Bradley und Jacobs. Diese Fabrik, deren elektrische Einrichtung die Firma Siemens & Halske liefert, wird die grösste elektrochemische Anlage in Oesterreich werden. Es kommen zunächst drei Generatoren à 1500 Kilowatt zur Aufstellung, später noch vier Stück der gleichen Dimension.

Die Behrend-Accumulatoren-Werke, G. m. b. H., Frankfurt a. M., haben eine Preisliste eingesandt, aus der von allgemeinem Interesse auch für die Laboratoriumspraxis die Angabe sein dürfte, dass sich Silberverbindungen, an die positive Platte gelötet, ohne chemisch angegriffen zu werden, dauernd erhalten. Alle anderen gebräuchlichen Kontaktmetalle verfallen bekanntlich am PbO_2 dem Angriff wegen ihrer sehr hohen Stellung in der elektrischen Spannungsreihe diesem gegenüber bei der unvermeidlichen Schwefelsäurebenetzung. R. A.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Aufgenommene Mitglieder.

Nr. 823. Holzmüller, Hans, Chemiker der Antwerp Chemical Works, Hagen i. W., Bergstr. 47.

„ 824. Knapp, Karl, Verlagsbuchhändler, Halle a. S., Mühlweg 19

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 26. Dezember einschliesslich) zu erheben.

Nr. 764. Friessner, Alfred, dipl. Chemiker, Dresden, Schnorrstrasse 13, II; durch F. Foerster.

Adressenänderungen.

Nr. 245. v. Bucher, jetzt: Wien XVIII, Gentzgasse 73.

„ 292. Chemische Gesellschaft Bern, zu Händen des Professor Dr. Heffter, Bern, Effinger Strasse 49.

„ 821. Russ, jetzt: Prag, Postgasse 38.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Nr. 77. 19. Dezember 1901. VII. Jahrgang.

ÜBER ALKALICHLORID-ELEKTROLYSE AN KOHLENANODEN.

Von Dr.-Ing. *L. Sproesser*.

(Mitteilung aus dem Elektrochemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.)

(Fortsetzung und Schluss.)

II. Der Einfluss der Porosität auf die Möglichkeit der Sauerstoffbildung an der Anode.

Nachdem sich ergeben hatte, dass eine verschiedene Widerstandsfähigkeit der Kohlen gegen Oxydation nicht der Grund war für ihr ganz verschiedenes Verhalten in Chloridlösungen, lag der Gedanke nahe, das unter sich und auch vom Platin verschiedene Verhalten der Kohlenanoden mit ihrer Porosität in Zusammenhang zu bringen.

Zellner wie Winteler hatten früher schon hervorgehoben, dass eine gewisse Beziehung zwischen der Porosität der Kohlen und ihrer Güte zu bestehen scheine und dass geringe Porosität im allgemeinen günstig sei. Diese Beobachtung wird auch durch meine Versuche bestätigt, indem die Retortenkohlen, welche die geringste Porosität aufweisen, sich bei der Chloridelektrolyse im allgemeinen auch am besten bewähren. Doch ist es nicht möglich, die Güte der Kohlen durch ihre Porosität zu bestimmen, da auch grössere Abweichungen von der Regel vorkommen. Tabelle 12 enthält eine Zusammenstellung verschiedener Kohlen nach ihrer Porosität, sowie hinsichtlich der an ihnen erzielten Stromausbeute und ihres Angriffs nach den Versuchen 25 bis 29.

Tabelle 12.

Bez. der Kohlen	NK III	NK I	KK V	KK IV	KK III
Prozent Porosität	11	13	21	22	28
Prozent Stromausbeute	61	52	56	46	44
Prozent Angriff	13	24	27	37	41

a) Erklärung der hohen Sauerstoffentwicklung an Kohle, sowie der geringen Hypochloritkonzentration. Einfluss von Temperatur, Chloridkonzentration und Stromdichte.

Wie ich schon hervorgehoben habe, nehmen die Kohlen infolge ihrer Porosität Teile des Elektrolyten in sich auf, und der im Innern der Kohle befindliche Elektrolyt beteiligt sich ebenfalls an der Elektrolyse. Haben wir als solchen Chlorkalium oder Chlornatrium, so wird im Anfang der Elektrolyse nur $\bar{Cl}$ entladen, vorausgesetzt, dass wir konzentrierte Chloridlösungen verwenden, so dass genügend $\bar{Cl}$-Ionen vorhanden sind. Sobald nun die Lösung in der Kohle mit Chlor gesättigt ist, muss das Chlor aus der Kohle entweichen, um entweder beim Diaphragmenprozess gasförmig wegzugehen oder aber, beim Arbeiten ohne Diaphragma, um mit Hydroxylen, die von der Kathode herkommen, zu reagieren. Für ein entladenes $\bar{Cl}$ kommt aber nur ein Bruchteil eines solchen durch Wanderung wieder hinzu, so dass allmählich eine Verarmung an $\bar{Cl}$-Ionen in der Nähe der Anode die Folge ist. Infolge der Diffusion und der Durchmischung der Lösung durch Gasentwicklung kann diese Verarmung an Platin und auch an der Oberfläche einer Kohlenanode erheblich ausgeglichen werden, in den Poren der Kohle aber, wohin durch Diffusion neue $\bar{Cl}$-Ionen nicht so rasch kommen können, muss notwendig eine stärkere Verarmung an diesen eintreten. Während also bei der Elektrolyse von Schwefelsäure im Innern der Kohle der Elektrolyt sich anreichert, finden bei der Elektrolyse von Chloriden umgekehrt Verarmungserscheinungen statt.

Die Folge dieser Verarmungserscheinungen muss sein, dass wir an Kohlenanoden auch in konzentrierten Chloridlösungen die Vorgänge eintreten sehen, die wir am Platin erst in verdünnten Lösungen haben. Vor allem ist dies eine früher eintretende starke Sauerstoffentwicklung, indem sich die Hydroxyle des Wassers in stärkerem Maasse an der Entladung beteiligen. So sehen wir auch thatsächlich bei der Chloridelektrolyse an Kohlen in der Kälte ganz allgemein zu Beginn eine viel höhere Sauerstoffentwicklung als am Platin. Späterhin steigt sie am Platin allerdings scheinbar etwas höher, doch müssen wir bedenken, dass an der Kohle doch nicht aller Sauerstoff entweicht, der bei der

Entladung auftritt, sondern dass er zum Teil die Kohle oxydiert.

Notwendig muss der stärkeren Hydroxylentladung auch die geringere Hypochloritkonzentration an Kohlen entsprechen, da für jedes entladene Hydroxyl auch ein $\overset{+}{H}$-Ion auftritt und infolge der stärkeren Wasserstoff-Ionenkonzentration in der Nähe der Anode auch eine beschleunigte Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat stattfindet.

Wenn wir die Chloridelektrolyse an Kohlen unter diesen Gesichtspunkten auffassen, so verstehen wir, warum zwischen Porosität und Güte einer Kohle ein Zusammenhang bestehen muss. Je weniger porös nämlich eine Kohle ist, um so weniger gestattet sie dem Elektrolyten den Eintritt in ihr Inneres und um so mehr müssen sich die Erscheinungen bei der Elektrolyse denen am Platin nähern. Je poröser aber eine Kohle ist, desto mehr kann sie Elektrolyt aufnehmen und in desto grösserem Umfange können Verarmungserscheinungen auftreten, und durch stärkere Sauerstoffentwicklung ist einerseits die Kohle mehr gefährdet, anderseits wird die Ausbeute herabgemindert. Es ist aber auch verständlich, warum Kohlen, deren Porosität denselben Betrag erreicht, sich nicht notwendig gleich verhalten. Wie ein Blick auf Fig. 351 und 352 zeigt, kann die Art der Porosität eine ganz verschiedenartige sein. Entweder stehen die einzelnen Poren wenig oder gar nicht miteinander in Verbindung, oder sie hängen durch die ganze Kohle hindurch miteinander zusammen. Eine Aufnahme des Elektrolyten ist aber nur in den Poren möglich, die nach aussen hin kommunizieren; aus diesem Grunde ist für das Verhalten einer Kohle nicht allein der Grad, sondern auch die Art der Porosität entscheidend, und es ist vielleicht der besondere Vorzug der Retortenkohlen, dass ihre Porosität nicht nur gering an Umfang, sondern auch besonders günstig geartet ist. Hierzu kommt, dass ein Gehalt der Kohle an Aschenbestandteilen, soweit solche in Säure löslich sind, bei eintretender Auslaugung die Porosität erhöhen muss. Man darf also die Porosität keinesfalls ohne weiteres zur Beurteilung einer Anodenkohle benutzen wollen.

Eine Einwirkung der Temperatur auf den besonderen Einfluss der Kohlen für die Chloridelektrolyse ist dahin zu erwarten, dass die Hydroxylentladung bei Erhöhung der Temperatur noch gesteigert wird, indem ja die Dissociation des Wassers gemäss seinem abnorm hohen Temperaturkoëffizienten mit der Temperatur stark zunimmt.

Der Einfluss der Chloridkonzentration wird sich dahin bemerkbar machen, dass mit abnehmender Konzentration die Verarmungserscheinungen begünstigt werden, wodurch wieder die Sauerstoffentwicklung, bezw. der Angriff der Kohlen steigt, die Ausbeute an wirksamem Sauerstoff fällt. Dass die Beobachtungen mit diesen Erwartungen übereinstimmen, zeigen die Versuche 7 bis 15.

Bezüglich der Wirkung der Stromdichte ist zu vermuten, dass eine Erhöhung der Stromdichte für die Kohlen insofern günstig sein wird, als dadurch die Hydroxylentladung zurückgedrängt werden kann, indem das sie begleitende Auftreten einer gewissen Wasserstoff-Ionenkonzentration nicht so schnell durch herankommende Hydroxyle wieder aufgehoben werden kann und vielleicht auch die Hydroxyle nicht genügend Zeit haben, sich fortwährend aus undissociiertem Wasser neu zu bilden. Ausserdem wird, je höher die Stromdichte, um so eher auch die Lösung in den Poren ihren Gehalt an Elektrolyt soweit einbüssen, dass die Entladungserscheinungen mehr an die Oberfläche der Kohlen verlegt werden. Wenn bei den Versuchen 12 bis 15 die Stromausbeute mit der Erhöhung der Stromdichte nicht gestiegen ist und der Angriff der Kohlen sich um ein Geringes vermehrt hat, so rührt dies daher, dass die infolge grösserer Stromdichte vermehrte Hypochloritkonzentration ihrerseits wieder stärkere Sauerstoffentwicklung veranlasst und sich so gegenseitig die Wirkung aufhebt.

b) Beweis durch Elektrolyse von Salzsäure.

Ein vorzügliches Mittel, die hier ausgesprochene Ansicht, dass die Eigentümlichkeiten der Kohlenanoden bei der Chloridelektrolyse durch Verarmungserscheinungen im Innern der Kohle hervorgerufen werden, durch den Versuch zu prüfen, bietet sich in der Untersuchung der Elektrolyse von Salzsäure an Kohlenanoden.

War meine Vermutung richtig, so musste an Kohlenanoden bei gleicher Konzentration



der Salzsäure reichlicher Sauerstoff (bezw. Sauerstoff + Kohlensäure) auftreten, als am Platin. Auch musste die Sauerstoffentwicklung an einer porösen Kohle stärker, als an einer dichten Kohle stattfinden.

Zum Vergleich mit meinen Versuchen an Kohlen dienten mir die Untersuchungen von Haber und Grinberg[1]) über die Elektrolyse von Salzsäure an Platinanoden.

Untersuchungen der bei der Elektrolyse von konzentrierter Salzsäure auftretenden Gase wurden schon von Bunsen und Roscoe[2]) angestellt aus Anlass ihrer klassischen photochemischen Untersuchungen mit Chlorknallgas. Sie stellten dabei fest, dass das Gasgemisch, das sie bei der Elektrolyse einer Salzsäure von 23 bis 30 %[3]) erhielten, ein Gemisch von *H* und *Cl* im genauen Verhältnis von 1 : 1 darstellt. Das genaue Verhältnis wurde mit einer Schärfe ermittelt, wie sie bei wenigen analytischen Verfahren möglich ist[4]). Diese Zusammensetzung des Gases erreicht man ebensowohl an Kohlen wie an Platin[5]).

Versuch 53. NK I. Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie ist an *HCl* 2,69 normal.
Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie ist an *HCl* 2,69 normal.
Versuchsdauer $11^3/_4$ Stunden; Stromstärke 3 Amp.; $D_a = 0{,}03$ Amp/qcm.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur der Kathodenlauge Grad C.	Spannung Volt	Anodengas enthält		Anodenlauge ist a-fach normal an *HCl* a =
			% CO_2	% O_2	
2	18	2,65	0,7	0,0	—
4	19	2,67	0,4	0,0	—
$6^1/_2$	18	2,90	1,0	0,9	1,03
8	20	3,00	2,1	2,2	0,75
9	21	3,08	4,1	4,2	0,56
10	21	3,20	7,6	7,7	0,44
11	22	3,34	12,3	12,0	0,37
$11^1/_2$	22	3,36	15,0	14,5	0,35

Volum der Kathodenlauge am Schluss des Versuchs 790 ccm; sie ist an *HCl* 2,26 normal.
Volum der Anodenlauge am Schluss des Versuchs 345 ccm; sie ist an *HCl* 0,35 normal.
Die Anodenlauge enthält 0,301 g Chloratsauerstoff; Ueberchlorsäure ist nicht nachzuweisen.

Versuch 54. KK II. Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie ist an *HCl* 3,13 normal.
Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie ist an *HCl* 6,25 normal.
Versuchsdauer $31^3/_4$ Stunden; Stromstärke 3 Amp.; $D_a = 0{,}03$ Amp/qcm.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur der Kathodenlauge Grad C.	Spannung Volt	Anodengas enthält		Anodenlauge ist a-fach normal an *HCl* a =
			% CO_2	% O_2	
1	18	2,2	1,5	0,1	—
$1^1/_2$	18	2,2	0,9	0,0	—
$3^1/_2$	15	2,27	0,2	0,0	—
8	18	2,38	0,4	0,1	—
22	15	3,1	2,0	0,2	1,11
23	17	3,17	4,1	0,9	1,00
24	19	3,2	8,9	1,6	0,83
25	21	3,2	12,5	1,4	0,73
26	22	3,27	16,6	1,9	0,60
28	22	3,52	30,6	4,9	0,47
29	23	3,62	37,0	5,2	0,48
30	23	3,70	42,0	4,9	0,48
$31^1/_2$	24	3,82	47,2	5,8	0,48

Volum der Kathodenlauge am Schluss des Versuchs 780 ccm; sie ist an *HCl* 2,53 normal.
Volum der Anodenlauge am Schluss des Versuchs 265 ccm; sie ist an *HCl* 0,48 normal.
Die Anodenlauge enthält 0,116 g Chloratsauerstoff; Ueberchlorsäure ist nicht nachzuweisen.

Versuch 55. Sehr poröse Kohle. Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie ist an *HCl* 3,41 normal.
Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie ist an *HCl* 3,41 normal.
Versuchsdauer $10^1/_4$ Stunden; Stromstärke 3 Amp.; $D_a = 0{,}03$ Amp/qcm.
Spannung 3,1 bis 4,7 Volt.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur der Kathodenlauge Grad C.	Anodengas enthält		Anodenlauge ist a-fach normal an *HCl* a =
		% CO_2	% O_2	
$1^1/_2$	22	2,4	0,0	—
2	22	2,4	0,0	—
3	23	2,3	0,0	—
$4^1/_4$	23	2,7	0,0	—
5	25	3,0	0,0	2,31
$6^1/_2$	28	5,4	0,0	2,00
8	28	8,1	0,2	1,73
9	29	9,8	0,3	1,52
10	29	11,0	0,3	1,31

Es folgt hieraus, dass bei dieser Konzentration der Salzsäure nur $\overline{Cl}$ entladen wird und dass bei der Entladung von $\overline{Cl}$ allein die Kohle auch nicht im geringsten angegriffen wird. Wäre dies der Fall, so müsste das Verhältnis von *H* und *Cl* sofort sich ändern, und eine Verwendung von Kohle-Elektroden wäre für jene empfindlichen Untersuchungen ausgeschlossen gewesen.

Um die Unannehmlichkeiten zu vermeiden, die beim Arbeiten mit Chlorknallgas auftreten,

1) Haber, Techn. Elektrochemie 1898, S. 418.

2) Poggendorfs Annalen; in neuer Ausgabe siehe Ostwalds Klassiker **34** und **38**.

3) l. c. **34**, 41.

4) J. W. Mellor findet neuerdings, dass unter den günstigsten Bedingungen dem Gasgemisch bis zu 0,009 % Sauerstoff beigemischt sei. Chem.-Zeitung 1901, **9**, 87.

5) l. c. **34**, 24 und 25.

wurde von mir ein Diaphragma verwendet. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Chloridelektrolyse mit Diaphragma. Die Analyse des Anodengases wurde ebenso wie dort ausgeführt. Als Typus einer dichten und einer porösen Kohle wählte ich NK I und KK II. Ihre Anodenfläche betrug zu Beginn der Elektrolyse 1 qdm; die Stromzuführung erfolgte durch einen Kohlenschaft. Ausserdem untersuchte ich noch eine weitere Kohle, die von Herrn Dr. Oettel freundlichst zur Verfügung gestellt worden war. Diese Kohle war ganz ausserordentlich porös, mit grösseren und kleineren Hohlräumen ganz durchsetzt und sollte in Salzsäure sehr viel Kohlensäure entwickeln. Die Dimensionen dieser Kohle waren wie die der beiden andern; die Stromzuführung geschah durch einen Nickeldraht in der früher beschriebenen Art. Ein Kupfervoltameter schaltete ich nicht ein. Um die Konzentration der Salzsäure zur Zeit der Gasanalyse festzustellen, wurden sofort nach Aufsammeln der zur Analyse nötigen 100 ccm Anodengas mit einer Pipette durch eine Durchbohrung des Gummistopfens hindurch 2 ccm der Anodenlauge entnommen, in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit etwas Wasser verdünnt und dann wurde zum Verjagen des Chlors 10 Minuten lang Luft hindurchgesaugt. Schliesslich wurde die Salzsäure mit 1 n. KOH und Methylorange als Indikator titriert.

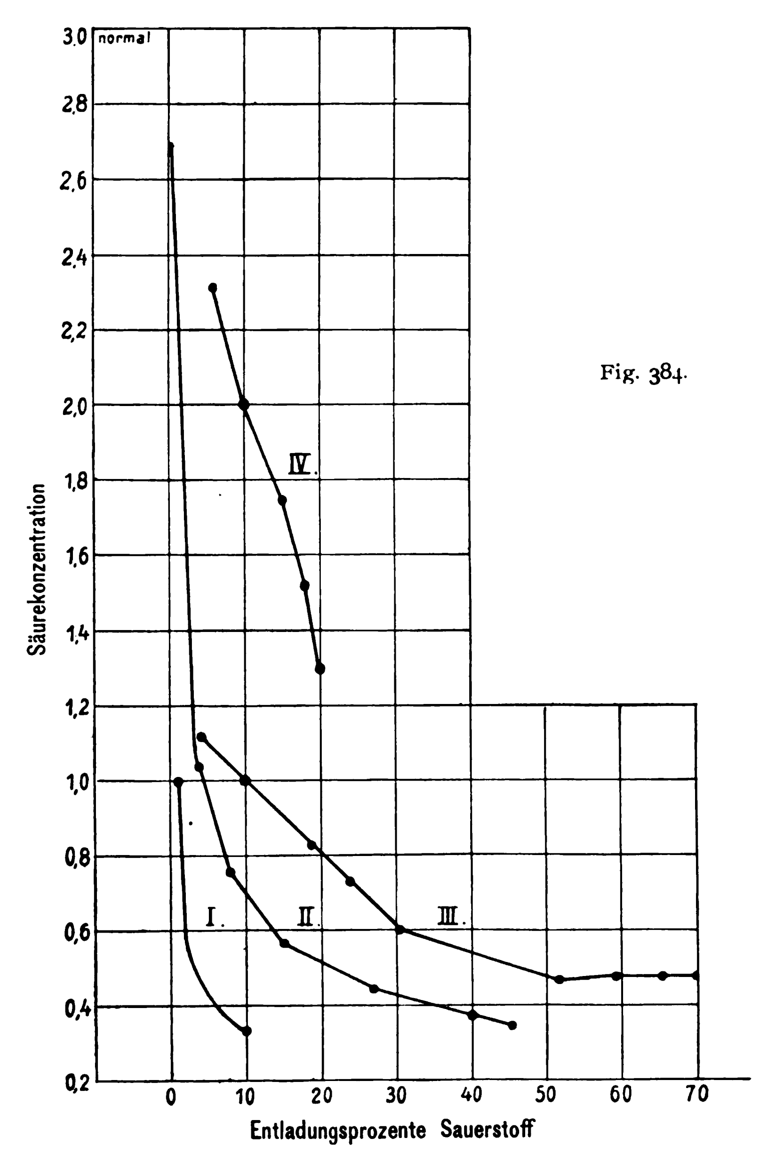


Fig. 384.

Sehen wir ab von der geringen Menge des zur Chloratbildung verwendeten Sauerstoffs, sowie von dem gewiss nicht unerheblichen Anteil, der zur Bildung anderer Oxydationsprodukte der Kohle als Kohlensäure geführt hat, so finden wir als untere Grenze den prozentischen Anteil, mit welchem sich der Sauerstoff an der anodischen Entladung beteiligt, wenn wir das doppelte Volumen von Sauerstoff + Kohlensäure zu dem zugehörigen Chlorvolum hinzuzählen und diese Volumina miteinander vergleichen. Bei Versuch 54 z. B. haben wir nach 25 Stunden 12,5 + 1,4 = 13,9 ccm $CO_2 + O_2$. Dazu gehören 86,1 ccm Chlor. Entladungsprozente Sauerstoff ergeben sich hieraus $\frac{2 \cdot 13{,}9 \cdot 100}{86{,}1 + 2 \cdot 13{,}9} = 24\,\%$. Tragen wir, wie dies Haber gemacht hat, die Entladungsprozente Sauerstoff als Abscissen, die zugehörigen Säurekonzentrationen als Ordinaten auf, so bekommen wir die in Fig. 384 gezeichneten Kurven. I ist die an Platin von Haber mit der Stromdichte 0,02 Amp/qcm gefundene Kurve; II ist die Kurve für NK I; III für KK II; IV für die besonders stark poröse Kohle.

Betrachten wir an Fig. 384 das Ergebnis des Versuchs, so finden wir die gehegten Erwartungen in vollem Maasse bestätigt. Der erwartete Unterschied zwischen Platin und



Kohle, sowie der Kohlen unter sich zeigt sich scharf. Der Sauerstoff tritt an Kohlen schon bei einer viel höheren Konzentration der Salzsäure auf als am Platin und steigt, wenn die Salzsäure allmählich verdünnter wird, rapid an, und zwar erfolgt der Anstieg bei der porösen KK II wesentlich rascher als bei der dichten Kohle NK I. Ganz besonders interessant ist die stark poröse Kohle in Versuch 55, welche bei einer Konzentration der Anodenlauge von 2,0 normal, wobei an Platin kaum Spuren von Sauerstoff auftraten, einen Kohlensäuregehalt von 5% im Anodengase veranlasst. Im Verlauf der Kurve III erkennen wir auch, wie die Sauerstoffentwicklung immer noch ansteigen kann, obgleich die die Anode umgebende Säure lange Zeit eine konstante Konzentration zeigt, was doch zweifellos darauf hinweist, dass in der Kohle selbst die Konzentration sich noch fortwährend ändert. Mit der Sauerstoffentwicklung steigt auch die Badspannung noch weiter an. Dass die Salzsäurekonzentration hier konstant bleibt, rührt daher, dass nur noch wenig $\bar{Cl}$ entladen wird und nun, ausser durch Wanderung, auch durch Diffusion von der Kathodenlauge her, die noch eine höhere Säurekonzentration enthält, im Ganzen ebensoviel $\bar{Cl}$ hereindringt, als an der Anode entladen wird.

Bemerkenswert ist, dass bei KK II, die in Natronlauge oder Schwefelsäure sich widerstandsfähiger zeigte als NK I, die neben Kohlensäure entweichende Sauerstoffmenge verhältnismässig geringer ist, als bei NK I.

Erreicht so bei der Elektrolyse an Kohlenanoden die Beteiligung der Hydroxyle des Wassers an den Entladungsvorgängen schon in Salzsäure einen ziemlichen Umfang, so muss dies in noch höherem Grade in neutralen Chloridlösungen der Fall sein, wo infolge der verminderten Wasserstoff-Ionenkonzentration eine erhöhte Hydroxylkonzentration herrscht.

c) Salzsäurebildung in Chloridlösungen an Kohlen

Der Umstand, dass an Kohlen bei höherer Chloridkonzentration Hydroxyle entladen werden als am Platin, verlangt, dass an der Kohle auch viel eher Salzsäure sich bilden muss, indem die von der Anode wegwandernden $\overset{+}{H}$-Ionen den von der Kathode herwandernden $\bar{Cl}$-Ionen begegnen und dieses Zusammentreffen eben Salzsäurebildung bedeutet.

Die hohe Bedeutung der bei Kohlen gegenüber Platin stärkeren Salzsäurebildung ist für das Glockenverfahren neuerdings durch die Untersuchungen von Adolph[1]) dargelegt worden.

Dass beim Diaphragmenprozess bei gewöhnlicher Temperatur diese — von der durch Chlorierung der Kohle erfolgenden ganz verschiedenen — Art der Salzsäurebildung ebenfalls stattfinden muss, ist selbstverständlich. Sie findet aber nur insoweit statt, dass sie die an Platinanoden auftretenden Erscheinungen quantitativ modifiziert, aber noch nicht umgestaltet, wie die Untersuchungen von Foerster und Jorre lehren und wie dies auch meine darüber angestellten Versuche bestätigt haben.

Der Grund, warum bei diesen Versuchen die Verhältnisse gegenüber Platin nur modifiziert erscheinen, liegt darin, dass unter den betreffenden Versuchsbedingungen die Menge der in den Anodenraum eindringenden Hydroxyle die an der Anode entstehenden $\overset{+}{H}$-Ionen überwogen hat und somit noch überschüssige Hydroxyle im Anodenraum mit dem dort befindlichen Chlor reagieren konnten unter Bildung der verschiedenen Chlorsauerstoffverbindungen. Es sind also gegenüber Platin die Erscheinungen nur insofern geändert, als bei Verwendung von Kohlen durch die an diesen entstehende Salzsäure die Chlorsauerstoffverbindungen unter gleichzeitiger Zerstörung der Salzsäure herabgemindert werden. Diese Beobachtung haben schon Foerster und Jorre gemacht und sie damit erklärt, dass die im Anodenraum entstehende unterchlorige Säure unter Oxydation der Kohle zu Salzsäure reduziert wird und diese weiterhin je eine Molekel unterchloriger Säure zerstört. Ich möchte vielmehr die Beobachtung dahin deuten, dass in erster Linie der durch Hydroxylentladung auftretende Sauerstoff die Kohle teilweise oxydiert, und dass die hierdurch entstehende Salzsäure ihrerseits unterchlorige Säure zerstört. Möglich ist es natürlich auch, dass der erstgenannte Vorgang sich teilweise abspielt, falls die — hinsichtlich ihrer

1) Zeitschrift für Elektrochemie 1901, 7, 581.



Menge von der Natur der Kohle abhängige — an der Anode gebildete Salzsäure geringer wäre als die vom Diaphragma an die Kohle selbst herankommende unterchlorige Säure. Hinsichtlich ihrer Wirkung sind sich jedenfalls beide Möglichkeiten völlig gleich.

Sehr interessant war die Frage, wie sich der spezielle Einfluss der Kohlen bei höherer Temperatur gestalten würde, um so mehr, als diese Bedingung gerade in technischer Hinsicht besonders wichtig ist. Um zu verhindern, dass an der Anode Chlorsauerstoffverbindungen Anlass zu Sauerstoff- oder Kohlensäure-Entwicklung geben könnten, wurde das an der Kathode entstehende Alkali von Zeit zu Zeit neutralisiert, so dass ein Eindringen von Hydroxylen in den Anodenraum in erheblichem Maasse ausgeschlossen war. Gleichzeitig war so die Möglichkeit gegeben, in der Hitze zu arbeiten, da jetzt ein Angriff der Thonzellen durch Alkali nicht mehr zu befürchten war. Da nun kein Hydroxyl mehr in den Anodenraum eindrang, so musste sich auch ein Sauerwerden der Anodenlauge beobachten lassen. Es war auf diese Weise also möglich, den Einfluss der Kohlen auf die Entladung der Hydroxyle bei erhöhter Temperatur festzustellen, auch konnte diese Versuchsanordnung dazu dienen, den Einfluss der Stromdichte auf diesen Vorgang zu veranschaulichen.

Die Versuchsanordnung entsprach der schon früher bei Ausführung des Diaphragmenprozesses gewählten. Die Neutralisation der Kathodenlauge erfolgte spätestens jede Stunde, beim Arbeiten mit höheren Stromdichten jede halbe Stunde.

Uebereinstimmend zeigen diese Versuche, dass an allen Kohlen unter diesen Bedingungen Kohlensäure auftritt, deren Sauerstoff nur aus dem Wasser herrühren kann. Bei der Stromdichte an der Anode von 0,03 Amp/qcm zeigt die gute NK I verhältnismässig wenig Kohlensäure, wesentlich mehr zeigt KK VI, ausserordentlich viel aber KK II (Versuch 56).

Wie sehr die Hydroxylbeteiligung bei hoher Temperatur von der Chloridkonzentration abhängt, zeigt für KK II der Vergleich von Versuch 56 und 59. Während wir dort bei etwa 80°, der anodischen Stromdichte von 0,03 Amp/qcm und einer anfänglichen Chloridkonzentration von 3,58 Gramm-Mol *NaCl* im Liter 8 bis 9 % CO_2 im Anodengas haben, ist hier bei anfänglicher Chloridkonzentration von 2 Gramm-Mol *NaCl* im Liter die Kohlensäure auf ungefähr 25 % gestiegen.

Den bedeutenden Einfluss der Temperatur ersehen wir aus Versuch 59, wo durch blosse Temperaturerhöhung von 20° auf 80° die Kohlensäure-Entwicklung einen um mehr als 20 % höheren Betrag erreicht, um später bei Verminderung der

Versuch 56. Gleichzeitige Untersuchung von NK I und KK II.

Temperatur 78 bis 80°; die Spannung wurde nicht genau verfolgt, da durch auswitternde Salze Kontaktstörungen auftreten.

Stromstärke 3 Amp.; D_a = 0,03 Amp/qcm; Versuchsdauer 9¼ Stunden.

Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol *NaCl* im Liter.

Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol *NaCl* im Liter.

Zeit nach Beginn Stunden	Anodengas enthält % CO_2	
	NK I	KK II
1	3,0	12,3
2	2,0	9,9
3½	1,7	8,2
5	1,6	8,1
7	1,6	8,8
9	1,9	9,5

Die Anodengase enthalten keinen Sauerstoff.

Anodenlauge NK I am Schluss 325 ccm; 1 ccm = 27,7 ccm 1/10 n-$AgNO_3$; an *HCl* 0,046 normal.

Anodenlauge KK II am Schluss 315 ccm; 1 ccm = 31,1 ccm 1/10 n-$AgNO_3$; an *HCl* 0,317 normal.

Hypochlorit und Chlorat in beiden Zellen nicht vorhanden.

Versuch 57. NK I. Versuchsdauer 4¼ Stunden.

Kathodenlauge vor dem Versuch 800 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol *NaCl* im Liter.

Anodenlauge vor dem Versuch 400 ccm; sie enthält 3,58 Gramm-Mol *NaCl* im Liter.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur Grad C.	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Im Anodengas % CO_2
½	82	3,0	4,8	2,2
1	80	3,0	4,3	1,9
1¾	79	1,0	2,8	2,9
2¼	81	1,0	2,8	3,2
3	85	6,0	5,7	1,2
3¼	85	6,0	6,4	1,3
4	80	3,0	4,7	1,5

Im Anodengas ist kein Sauerstoff.

Die Aenderung der Stromstärke erfolgte jedesmal, sowie zur vorhergehenden Gasanalyse die nötige Gasmenge entnommen worden war.

Versuch 58. KK VI. Die Stromzuführung erfolgte hier durch einen in die Kohle eingebohrten Nickeldraht.

Versuchsbedingungen wie bei Versuch 63; Versuchsdauer $6^1/_2$ Stunden.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur Grad C	Stromstärke Amp.	Spannung Volt	Im Anodengas % CO_2
1	84	3,0	4,0	5,3
2	76	3,0	4,2	3,4
3	85	3,0	3,9	4,3
$3^1/_2$	84	3,0	4,3	4,4
$4^3/_4$	80	1,1	3,2	8,4
$5^1/_4$	80	1,1	3,3	8,6
$6^1/_4$	80	6,0	6,2	3,2

Volum der Anodenlauge am Schluss 350 ccm; sie enthielt weder Hypochlorit noch Chlorat; 1 ccm der Anodenlauge am Schluss = 30,1 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$; und 1 ccm = 1,33 $^1/_{10}$ n-KOH.

Versuch 59. KK II. Kathodenlauge 800 ccm; Anodenlauge 400 ccm; sie sind an $NaCl$ zweifach normal; die Spannung nicht genau verfolgt; Versuchsdauer $9^3/_4$ Stunden.

Zeit nach Beginn Stunden	Temperatur Grad C.	Stromstärke Amp.	Anodengas enthält % CO_2	% O_2
1	20	3,0	4,2	0,0
$1^1/_2$	23	3,0	4,8	0,0
$2^3/_4$	83	3,0	35,9	0,9
$3^1/_4$	81	3,0	27,2	0,5
$3^1/_2$	—	3,0	24,7	0,5
4	79	3,0	21,7	0,5
$4^1/_2$	83	3,0	25,2	0,5
$5^1/_2$	82	1,0	74,2	1,8
6	83	1,0	74,4	1,6
7	84	6,0	13,5	0,0
$7^1/_4$	81	6,0	12,4	0,1
$8^1/_2$	18	3,0	2,8	0,0
$9^1/_2$	19	3,0	4,5	0,2

Anodenlauge am Schluss 340 ccm; 1 ccm = 14,5 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$; 1 ccm = 2,44 ccm $^1/_{10}$ n-KOH; Hypochlorit und Chloratsauerstoff nicht vorhanden.

Temperatur auf 20° wieder zu dem ursprünglichen Wert zurückzukehren.

Die Wirkung erhöhter Stromdichte ist allgemein die, dass die Kohlensäure-Entwicklung dadurch zurückgeht; mit Verminderung der Stromdichte aber vermehrt sich die Kohlensäure. Und je schlechter eine Kohle ist, um so mehr machen sich diese Unterschiede bemerkbar.

Wie sehr bei einer schlechten Kohle ihr Verhalten von den Versuchsbedingungen abhängt, zeigt ausserordentlich treffend Versuch 59, wo nur infolge von Aenderung der Temperatur und Stromdichte die Kohlensäure im Anodengas zwischen 3% und 74% variiert.

Salzsäure tritt reichlich im Anodenraum auf, und zwar haben wir hier in Versuch 56 an KK II, die stark angegriffen wird, ungefähr siebenmal soviel HCl als an NK I. Ueber die insgesamt entstandenen Mengen der Salzsäure lässt sich quantitativ nichts sagen, da infolge der hohen Wanderungsgeschwindigkeit der $\overset{+}{H}$-Ionen diese zum Teil auch in den Kathodenraum überwandern müssen.

Bemerkenswert ist bei all diesen Versuchen, wie zuerst immer etwas mehr CO_2 auftritt, als im weiteren Verlauf der Elektrolyse. Ohne Zweifel rührt dies daher, dass infolge der Hydroxylentladung an der Anode eine Wasserstoff-Ionenkonzentration sich ausbildet, die einer weiteren Hydroxylentladung entgegenarbeitet. Hat sich dann ein Gleichgewicht zwischen wegwandernden und neu entstehenden $\overset{+}{H}$-Ionen gebildet, so wird die Kohlensäure-Entwicklung konstant und steigt erst allmählich mit fortschreitender Verarmung der Lösung an Chlorid wieder an.

Sauerstoff als solcher tritt bei der hohen Temperatur kaum mehr auf, da er fast vollständig die Kohle oxydiert.

Die somit gefundene Thatsache, dass die Kohlen teilweise allein schon durch die Mitwirkung des Wassers bei der Elektrolyse heftig angegriffen werden (besonders bei erhöhter Temperatur), erinnert an die von Foerster und Jorre erwähnte Beobachtung, dass Kohlen bei der Elektrolyse heisser Nickelchloridlösungen starken Angriff erleiden. Wir erkennen auch, dass wir es hier wie dort mit derselben Erscheinung zu thun haben, der aber eine allgemeinere Bedeutung bei der Elektrolyse an Kohlen zukommt, als Foerster und Jorre angenommen haben.

Foerster und Jorre haben die genannte Beobachtung so aufgefasst, dass unter dem Einfluss der erhöhten Temperatur sich im Sinne der Jakowskinschen[1]) Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

durch Hydrolyse des Chlors unterchlorige Säure bilde, die dann die Kohle oxydierend angreife. Das Resultat dieses Vorganges wäre, dass man statt Cl_2 ein Aequivalent O erhielte, das die

1) Zeitschrift für phys. Chemie **29**, 613 ff.



Kohle oxydiert, und dass zwei Molekel HCl im Elektrolyten zurückblieben. Genau dasselbe trifft auch ein, wenn statt zweier Cl zwei Hydroxyle entladen werden, welche die Kohle bei ihrer Entladung oxydieren. Beide Möglichkeiten stimmen auch darin überein, dass sie durch Verarmung an Cl-Ionen begünstigt, sowie durch Temperaturerhöhung gesteigert werden, und dass steigende Wasserstoff-Ionenkonzentration in gleichem Maasse verhindernd auf sie einwirkt.

Wenn ich diese Vorgänge durch eine erhöhte Hydroxylentladung erklärt habe, so geschieht dies deshalb, weil sie, wie ich ausgeführt habe, auch in der Kälte stattfinden, und weil hier an Kohlen nicht nur die Summe von entwickeltem und durch Oxydation der Kohle verbrauchtem Sauerstoff viel grösser ist, als der unter gleichen Bedingungen am Platin auftretende Sauerstoff, sondern wir beobachten auch thatsächlich an Kohlen mehr Sauerstoff, wenn wir bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma die ersten Stunden der Elektrolyse betrachten; dasselbe finden wir auch bei der Elektrolyse von Salzsäure an NK I (Versuch 53). Wir müssten also zur Erklärung der stärkeren Sauerstoffentwicklung in der Kälte annehmen, dass hier auch die doch schwach dissociierte — durch Hydrolyse des Chlors entstandene — $HClO$ unter Sauerstoffentwicklung an der Elektrolyse stärker als am Platin teilnehme, oder dass sie etwa durch Kontaktwirkung der Kohle unter Sauerstoffentwicklung zersetzt würde.

Wie wir sehen, ist jedenfalls die Auffassung einer erhöhten Hydroxylentladung an Kohlen zur Erklärung ihres Verhaltens einheitlicher und einfacher, und ich habe sie deshalb gewählt. Die endgültige theoretische Entscheidung zwischen beiden Auffassungen wird die Messung des Oxydationspotentials von $HOCl$ erbringen.

d) Oxydation der Kohlen durch unterchlorige Säure.

Auch ohne Kenntnis dieses Potentials liess sich eine vorläufige Entscheidung der Frage dadurch erwarten, dass ich untersuchte, in welchem Maasse ein chemischer Angriff von unterchloriger Säure auf Kohle erfolgt. Es wurden deshalb einige Versuche mit einer Lösung von freier unterchloriger Säure angestellt, die nach Balard durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd hergestellt war.

Versuch 60. In diesem Versuch sollte der Einfluss der Temperatur auf die Oxydation einer Kohle beobachtet werden.

5 g Kohle (KK III) in erbsengrossen Stücken wurden in zwei kleinen Bechergläsern mit 50 ccm einer Lösung von unterchloriger Säure, von der 1 ccm = 1,22 ccm $^1/_{10}$ n. As_2O_3-Lösung entsprach, zusammengebracht. In einem Becherglas betrug die Temperatur 17° C.; das andere wurde in ein auf 60° C. erwärmtes Wasserbad eingesetzt. An den Kohlen war alsbald eine Gasentwicklung zu bemerken, und die Lösung roch nach Chlor. Bei Zimmertemperatur war die Gasentwicklung schwach, bei 60° viel lebhafter. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von 2 ccm aus den beiden Bechergläsern entnommen, die, nach Abblasen des Chlors, mit $^1/_{10}$ n. arseniger Säure titriert wurden. Vor Entnahme der Proben, und auch sonst öfters, wurden die Lösungen durchmischt. Das Resultat war folgendes:

a bedeutet die Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{10}$ n. As_2O_3, die einem Kubikcentimeter der Lösung entsprachen.

Zeit	bei 17° C. a =	bei 60° C. a =
zu Beginn	1,22	1,22
1/4 Std.	1,09	0,60
1/2 "	0,92	0,22
1 "	0,69	0,0
3 1/2 "	0,38	—

Versuch 61. Der Versuch diente zur Veranschaulichung der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf zwei verschiedene Kohlen.

Um eine dichte und eine poröse Kohle von geringem Aschengehalt zu haben, wurde NK II und KK IV gewählt. Zur Untersuchung wurden zwei gleich grosse, plattenförmige Stücke genommen, die je 16 g wogen und, wie im vorhergehenden Versuche, in zwei Bechergläsern mit 100 ccm einer Lösung von unterchloriger Säure derselben Konzentration zusammengebracht wurden. Die Bechergläser wurden in ein erwärmtes Wasserbad gesetzt, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und Proben daraus titriert. Bei KK IV war die Gasentwicklung bedeutend lebhafter als bei NK II. Bei der folgenden Zusammenstellung des Versuchsergebnisses bedeutet a die einem Kubikcentimeter Lösung entsprechende Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{10}$ n. As_2O_3.

Zeit nach Beginn Minuten	Temperatur des Wasserbades Grad C.	NK II a =	KK IV a =
Beginn	60	1,22	1,22
20	65	1,15	1,05
40	66	1,16	0,98
70	60	1,04	0,74
105	79	0,93	0,51
145	85	0,75	0,16
160	83	0,74	0,06
175	85	0,56	0,00

Die Lösung von KK IV war am Schluss bräunlich gefärbt und roch harzartig.

Versuch 62. Das bei der Oxydation sich entwickelnde Gas wurde diesmal aufgefangen, um darin Kohlensäure nachzuweisen.

Dazu diente folgende Anordnung (Fig. 385). In ein weites Reagenzrohr *a* wurden 5 g kleinere Stücke von NK II eingebracht, dann wurde das Reagenzrohr bei *b* ausgezogen, aber zunächst noch nicht gebogen, sondern es wurde Wasser eingefüllt, das die Kohlen bedeckte. Um zunächst die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Kohle auszuschliessen, wurde das Wasser in einem Kältegemisch zum Gefrieren gebracht, darüber 10 ccm $HClO$-Lösung (= 122 ccm $^1/_{10}$ n. As_2O_3) geschichtet und die Röhre mit Wasser fast vollständig gefüllt. Im ganzen betrug die Lösung etwa 40 ccm. Hierauf wurde bei *b* die Röhre gebogen und das Reagenzrohr mit einem Gummischlauch, der durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden konnte, an die Kugelröhre *c* angeschlossen. In dieser befand sich eine zur Absorption des bei der Reaktion entstehenden Chlors genügende Menge konzentrierter Jodkaliumlösung. Die Reaktionsgleichung wäre, falls nur CO_2 gebildet würde:

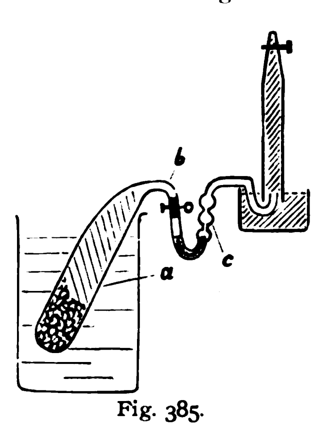


Fig. 385.

$$C + 4HClO = CO_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Das nach der Absorption des Chlors übrigbleibende Gas wurde über Quecksilber aufgefangen und darin durch Absorption mit Kalilauge die Kohlensäure bestimmt.

In einem mit Kochsalzlösung gefüllten Becherglase erfolgte die Erwärmung der zum Versuch vorbereiteten Röhre *a*. Eine merkliche Gasentwicklung trat erst bei 60° ein. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde nach zwei Stunden das Bad von 60° auf 90° erwärmt. Nach ungefähr drei Stunden war die Gasentwicklung beendigt. In dem während des Versuchs aufgefangenen Gase waren bei 14° und 759 mm Druck 16,8 ccm CO_2 enthalten. Wäre die Kohle nur zu CO_2 oxydiert worden, und wäre diese sämtlich entwichen, so hätte man 33,6 ccm erhalten müssen.

Bei einer Wiederholung des Versuchs erhielt ich unter denselben Bedingungen 13,8 ccm CO_2. Der nach Absorption der Kohlensäure verbleibende Gasrest wurde hier auch auf Sauerstoff in der Kupferpipette untersucht, und er enthielt 0,8 ccm Sauerstoff mehr, als dem darin enthaltenen Sauerstoff der Luft entsprachen. Ein unbedeutender Teil der unterchlorigen Säure war also unter dem Einfluss der hohen Temperatur, oder auch durch Kontaktwirkung der Kohle unter Sauerstoffentwicklung zersetzt worden.

Aus den angeführten Versuchen folgt, dass unterchlorige Säure auf Kohle unter Entstehung von Kohlensäure und anderen Oxydationsprodukten oxydierend einwirkt. Bei porösen Kohlen erfolgt diese Einwirkung rascher als bei dichten Kohlen, was jedenfalls mit ihrer infolge der Porosität grösseren Oberfläche zusammenhängt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Oxydation, besonders bei dichten Kohlen, nur sehr langsam, Temperaturerhöhung bewirkt erhebliche Beschleunigung der Reaktion.

Diese Beobachtungen lehren überzeugend, dass die weitgehende Oxydation der Anodenkohlen, wie sie beim Diaphragmenprozess schon in der Kälte beobachtet wird, nicht durch den Sauerstoff der $HClO$ bewirkt wird, sondern von Sauerstoff höheren Oxydationspotentials, wie er in der schwach salzsauren Porenlösung der Anodenkohlen unter diesen Umständen auftreten muss.

Dass das Oxydationspotential für die Bethätigung des Sauerstoffs an Anodenkohlen sehr bestimmend ist, wurde schon hervorgehoben, doch sei hier noch einmal zusammenfassend darauf hingewiesen; es bestimmt nicht nur die Menge, sondern auch die Reaktionsfähigkeit des an der Anode auftretenden Sauerstoffes.

Die Höhe der Sauerstoffentwicklung hängt zusammen mit der Grösse der Hypochloritkonzen-

tration und der von dieser abhängigen Wasserstoff-Ionenkonzentration. So ist bei der Chloridelektrolyse ohne Diaphragma die Sauerstoffentwicklung viel lebhafter als bei Verwendung eines Diaphragmas. In letzterem Falle kann sich nämlich an der Anode eine gewisse Wasserstoff-Ionenkonzentration halten, die weiterer Hydroxylentladung hemmend entgegentritt, während in jenem Falle das in weit grösserer Menge auftretende und auch in die Poren der Kohle eindringende Hypochlorit die Salzsäure immer wieder vernichtet. Je höher die Wasserstoff-Ionenkonzentration an der Anode, um so weniger tritt verhältnismässig Sauerstoff auf, um so höher aber ist sein Oxydationspotential und der Angriff der Kohle. Wie sehr der Angriff der Kohlen von der an der Anode herrschenden Wasserstoff-Ionenkonzentration abhängt, ist aus Tabelle 13 ersichtlich, die aus den Versuchen 2, 33 und 34 für NK I sich ergiebt.

Tabelle 13.

Elektrolyt	Gesamtsauerstoffentwicklung %	Als gasförmiger Sauerstoff entwickelt %	Zur Oxydation der Kohle verbrauchter Sauerstoff %
KCl ohne Diaphragma	36	28	8
NaCl mit „	17	8	9
H_2SO_4	100	7	93

3. Prüfung von Anodenkohlen und Folgerungen für die technische Anwendung der Kohlen.

Als natürliche Folge ergiebt sich aus meinen Untersuchungen, dass eine Prüfung von Kohlen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen wässerige Chloridlösungen nicht anders möglich ist, als dass wir die Kohlen eben in Chloridlösungen untersuchen. Denn die den Chloridlösungen eigentümlichen Entladungsvorgänge, welche infolge der Porosität der Kohlen ihr verschiedenes Verhalten verursachen, sehen wir in keinem andern Elektrolyten verwirklicht.

Am einfachsten lässt sich ein Urteil über die Güte einer Kohle gewinnen, wenn wir sie so, wie ich es in den Versuchen 20 bis 24 ausgeführt habe, zur Elektrolyse reinen Chlorids ohne Diaphragma verwenden. Die Höhe der an wirksamem Sauerstoff erhaltenen Ausbeute lässt dann erkennen, inwieweit sich die Kohle in ihrem Verhalten dem Platin nähert; je höher die erzielte Ausbeute ist, desto geeigneter wird die Kohle für die Chloridelektrolyse sich zeigen, da sie der Beteiligung des Wassers an der Elektrolyse am wenigsten Gelegenheit bietet. In zweiter Linie dient zur Beurteilung einer Kohle die Höhe des bei der Elektrolyse stattgehabten Angriffs, der sich als Differenz zwischen dem Gesamtstromverlust und dem durch Sauerstoffentwicklung und Reduktion bedingten Verlust findet. Dieser Angriff ist ein Maass dafür, in welchem Grade der bei gleichen Versuchsbedingungen bei der Elektrolyse auftretende Sauerstoff die einzelne Kohle angreift.

Bedingung für diese Prüfungsweise ist die Anwendung des Chromatzusatzes, wodurch an allen Kohlen eine ungefähr gleiche, geringe Reduktion erzielt wird, die den Vergleich der Kohlen nicht beeinträchtigt.

Eine ähnlich wie Versuch 34, 37 oder 43 auszuführende Untersuchung der Kohle in 20 prozentiger Schwefelsäure, bei welcher das Verhältnis von chemischem und mechanischem Angriff zu ermitteln wäre, würde die erste Prüfung zweckmässig ergänzen.

Die allgemeinen Bedingungen, unter denen die Kohlen bei ihrer Anwendung zur Chloridelektrolyse am meisten geschont werden, sind hohe Chloridkonzentration, niedere Temperatur und hohe Stromdichte.

Hohe Chloridkonzentration ist nötig, damit dem Strom zur Entladung stets die der Kohle ungefährlichen und auch die Höhe der Stromausbeute bestimmenden *Cl*-Ionen in genügender Menge zur Verfügung stehen. Niedere Temperatur erschwert die Hydroxylentladung aus dem Wasser und verlangsamt die Reaktion des Sauerstoffs auf Kohle. Hohe Stromdichte setzt ebenfalls die Hydroxylentladung herab; bei der diaphragmenlosen Elektrolyse wird allerdings durch hohe Stromdichte die Hypochloritkonzentration und die dadurch veranlasste stärkere Sauerstoffentwicklung erhöht, so dass sich die beiden Wirkungen etwa aufheben.

Gleich notwendig ist für alle Zweige der technischen Chloridelektrolyse die Verwendung einer möglichst dichten Kohle, da eine solche die höchste Stromausbeute und den geringsten Kohlenverbrauch aufweist, zumal wenn zugleich durch hinreichende Härte der mechanische Zerfall möglichst eingeschränkt wird.

Bei der Herstellung von Bleichlaugen fallen die Bedingungen, deren Einhaltung zur Erzielung guter Bleichlaugen und zur Schonung der Kohlen nötig ist, vollständig zusammen. Dass dies in der Praxis auch erkannt und befolgt wird, zeigen die Angaben, die hierüber von Oettel[1]) gemacht worden sind.

Die Fabrikation von Chlorat an Kohlenanoden wird technisch offenbar nicht ausgeführt, und es ist dies auch leicht verständlich, weil die Kohlen, wenigstens die amorphen, infolge der einzuhaltenden Versuchsbedingungen viel zu starken Angriff erleiden.

Bei der Ausübung des Diaphragmenprozesses wird zweckmässig meist in der Hitze gearbeitet, um dadurch den Widerstand der Bäder möglichst zu verkleinern. Da nun die Hydroxylentladung an Kohlen durch die Hitze sehr gesteigert wird, so ist hohe Chloridkonzentration in der Anodenlauge und nicht zu geringe anodische Stromdichte um so notwendiger. Die Stromdichte am Diaphragma kann von der an der Anode unabhängig gewählt werden.

Beim Quecksilberverfahren bringt Kohle die Möglichkeit der Chlorknallgasbildung. Je schlechter eine Kohle ist, um so mehr Salzsäure tritt an ihr auf, und die leichter entladbaren $\overset{+}{H}$-Ionen kommen neben $\overset{+}{K}$ oder $\overset{+}{Na}$ am Quecksilber zur Entladung. Die Gefahr, dass die Beimischung von Wasserstoff zum Anodengas einen Umfang annimmt, so dass Explosionen zu befürchten sind, muss wachsen, wenn die Bedingungen, unter denen man arbeitet, einen gesteigerten Angriff der Anodenkohlen erleichtern. Daher wird man, soweit solche Gesichtspunkte maassgebend sind, lieber bei niederer als bei höherer Temperatur arbeiten.

Dass für das Glockenverfahren, das ja bei mässiger Temperatur ausgeführt werden muss, sich Kohlen als Anoden erfolgreich verwenden lassen, folgt ohne weiteres aus den von Adolph angestellten Untersuchungen.

1) Zeitschrift für Elektrochemie 1900/1901, 315.

Bezüglich der Versuche, die zu der Tabelle 7 geführt haben, sowie des Versuchs einer Chloridelektrolyse mit Diaphragma in der Wärme sei auf die Dissertation des Verfassers, Dresden-Halle 1901, verwiesen.

(Eingegangen: 26. Oktober.)

REPERTORIUM.

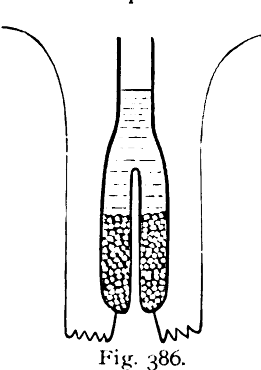
METALLE.

Ueber die Elektrochemie des Eisens. R. Abegg. Stahl und Eisen 1901, Nr. 14. Verf. bespricht an der Hand der Stellung des Eisens in der Spannungsreihe einige bekannte Erscheinungen beim Gebrauch des Eisens in der Praxis und im Laboratorium und zeigt durch eine Anzahl Vorlesungsversuche, dass sich das Verhalten des Eisens bestens mit Hilfe der Ionentheorie zusammenfassend darstellen lässt. H. D.

Verwertung von Aluminium. In dem Meeting der British Association hat Wilson ein sehr rosiges Bild von der Brauchbarkeit des Aluminiums entworfen. Das Aluminium leite doppelt so gut die Elektrizität als Kupfer, bezogen auf die Gewichtseinheit, so dass der Spannungsverlust in Aluminiumleitungen halb so gross sei als bei Kupfer. Bei gleicher Leitfähigkeit kann man also die Träger der Leitungsdrähte erheblich leichter machen, so dass eine sehr ausgedehnte Verwendung des Aluminiums für diesen Zweck lohnend ist, die aber augenblicklich durch die Menge des erzeugten Metalles beschränkt ist. In der sich an Wilsons Vortrag anschliessenden Diskussion wird mit Recht bezweifelt, dass die Aluminiumleitungen gegen atmosphärische Einflüsse, chemische und mechanische, genügend widerstandsfähig seien, so dass ihre Verwendbarkeit, z. B. für Telegraphenleitungen, noch zweifelhaft sei. In elektrotechnischen und elektrochemischen Werken würde dieses Hindernis allerdings zum Teil fortfallen, aber da hindert eine zu geringe Aluminiumproduktion vorläufig noch die Verdrängung des Kupfers durch Aluminium. Da das Aluminium nun auch zu anderen Zwecken, Legierungen u. s. w., gesucht ist, sind die Aussichten für die Aluminium-Industrie recht günstig. H. D.

ANORGANISCHE VERBINDUNGEN.

Ueber die Existenz des Ammoniums. O. Ruff. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 2604 bis 2607 (1901). Die Existenz eines Ammoniumamalgams ist durch die Versuche von Le Blanc und von Coehn zweifellos nachgewiesen. Verf. stellt sich die Frage, ob das Metall NH_4 frei zu existieren vermag. Wenn diese Frage auch nicht sicher beantwortet wurde, so scheint doch aus den Versuchen hervorzugehen, dass bei den heute erreichbaren Bedingungen der Temperatur das Metall NH_4 nicht existenzfähig ist. Das Gefäss der Fig. 386 wurde zur Hälfte mit Jodkaliumkrystallen gefüllt, die andere Hälfte mit flüssigem Ammoniak, alles mit Hilfe flüssiger Luft auf -70^0 erhalten. Im unteren Teil der Schenkel bildet sich eine ammoniakalische gesättigte Jodkaliumlösung. Elektrolysiert man mit 100 Volt und 0,4 bis 0,7 Amp., so scheiden sich an der Kathode kupferfarbene metallisch aussehende, sehr dünnflüssige Tropfen ab. Da sie leicht sind, kann man durch Klopfen erreichen, dass sie nach oben steigen. Kommen sie aus der gesättigten KJ-Lösung in die verdünnte, so lösen sie sich in dem Ammoniak mit intensiv blauer Farbe auf. An der Anode scheidet sich Jod ab, und es bildet sich NH_4J. Die blaue Farbe verschwindet schnell wieder, und es entwickelt sich dort, wo sie gewesen war, Wasserstoff, wahrscheinlich weil sich das Kaliumammonium zersetzt:


Fig. 386.

$$KNH_3 + NH_4J = KJ + 2NH_3 + H.$$

Vorsichtiges Verdampfen des NH_3 liess KNH_3 in Substanz zurück. Derselbe Versuch wurde nun mit Jodammonium als gelöstes gemacht. An der Anode erschien eine dicke Kruste Jod, an der Kathode fast reiner Wasserstoff (97 % H_2), selbst noch bei -95^0, keine Spur von Färbung oder Abscheidung. Es ist also das Ammonium bei gewöhnlichem Druck und -95^0 noch nicht existenzfähig. — Nun wurde das Gefäss zugeschmolzen und bei -95^0 elektrolysiert. Der entwickelte Wasserstoff erhöhte den Druck, in einem Falle konnten 60 Atmosphären erreicht werden, bevor der Apparat auseinanderflog, was aus dem entwickelten Wasserstoff berechnet wurde. Auch hier trat an der Anode nur Jod, an der Kathode nur Wasserstoff auf. Dass das NH_3 zersetzend auf das Ammonium wirke, ist nicht anzunehmen, es ist also erwiesen, dass bis zu -95^0 herunter und 60 Atmosphären das Ammonium nicht existenzfähig ist. Auch die Verwendung von Hg als Kathode liess nach der Elektrolyse kein Anzeichen von Auflösung des NH_4 in Ammoniak erkennen. — Verf. glaubt nicht, dass NH_4 ein den Alkalimetallen analoges Metall ist, sondern eine Wasserstoffverbindung HNH_3, die das eine H durch Alkali ersetzen kann unter Bildung der bekannten Verbindungen KNH_3, $NaNH_3$ und $LiNH_3$, während die anderen Wasserstoffe leichter durch negative Radikale ersetzt werden. Der Ersatz der drei anderen Wasserstoffatome durch Chlor ist durch das bekannte Experiment von Hofmann gezeigt. Ueber dasselbe ist eine neue Arbeit erschienen: **Die Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak** von W. A. Noyes und A. C. Lyon. Journ. of Amer. Chem. Soc. **23**, 460—463 (1901). Hofmann brachte Ammoniak mit Chlor und verdünnter Schwefelsäure zusammen und beobachtete die Bildung von Stickstoff und NCl_3. Verff. fanden, dass die Schwefelsäure überflüssig sei. Sie füllten eine Röhre mit Chlor, brachten Ammoniakwasser hinzu und bestimmten den frei gewordenen Stickstoff. Die normale Reaktion ist

$$12NH_3 + 6Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9NH_4Cl.$$

Ist Ammoniak im Ueberschuss vorhanden, so zersetzt sich das NCl_3 unter weiterer Stickstoffbildung, Bildung von Salmiak und Ammoniumhypochlorit

$$NCl_3 + 4NH_3 = N_2 + 3NH_4Cl,$$
$$NCl_3 + 2NH_4OH + H_2O = 3NH_4ClO.$$

Verff. stellen eine Hypothese auf, die auf Annahme positiv und negativ geladener Stickstoff-, Wasserstoff- und Chlor-Ionen begründet ist, die sie zur Diskussion stellen. H. D.

Ueber das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung. A. Jaeger. Zeitschr. f. anorg. Chemie **27**, 22—40 (1901). Das Fluor nimmt unter den Halogenen eine Ausnahmestellung ein, da es im Gegensatz zu den anderen keine Sauerstoffverbindungen bildet, saure Fluoride bildet, auch bei tiefen Temperaturen heftige Affinitätsäusserungen zeigt, mit Silber leichtlösliche, mit den Erdalkalimetallen schwerlösliche Verbindungen bildet; aber trotzdem ist seine Zugehörigkeit zu den Halogenen zweifellos, und zwar kann man ihrem sonstigen Verhalten nach die Reihenfolge J, Br, Cl, F aufstellen. Es ist nun interessant, zu untersuchen, ob das obengenannte Ausnahmeverhalten des Fluors nicht ein scheinbares, sondern vielmehr durch obige Reihenfolge bedingtes ist. Zu dieser Frage liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag. — Verf. untersuchte die Löslichkeit der Schwermetalloxyde in Flusssäure. Quecksilberoxyd löst sich nicht vollständig zu HgF_2, sondern es bleibt zu 80 % ungelöst, und zwar ist die Löslichkeit annähernd proportional der Flusssäurekonzentration. Zusatz von Kaliumfluorid erniedrigt die

Löslichkeit. Verf. schliesst daraus, dass Mercurifluorid etwa zu 80% hydrolysiert ist und ein Kaliumdoppelsalz nicht gebildet wird. Die Berechnung nach dem Massenwirkungsgesetz deutet darauf hin, dass die Flusssäure nicht als HF, sondern als H_2F_2 in die Reaktion eingeht. — Die Löslichkeit des Kupferoxyds stimmt bei niederer HF-Konzentration nahe mit der Aequivalenz überein, um bei höherer HF-Konzentration kleiner zu werden. KF verringert auch hier die Löslichkeit, so dass Komplexbildung nicht vorhanden zu sein scheint. — Cadmiumfluorid löst sich in Flusssäure leichter als in reinem Wasser, es scheint also mit dem HF eine Komplexbildung stattzufinden. — Bleioxyd löst sich in Flusssäure nicht, Bleihydroxyd nur in verdünnter, nicht in konzentrierter Flusssäure. Es scheint, als ob das sich bildende Bleifluorid unlöslich ist und das übrige Oxyd vor weiterem Angriff schützt. Löslichkeitsbestimmung des mit Bleiacetat und Kaliumfluorid gefällten PbF_2 ergab, dass es sich in Bezug auf die Löslichkeit nicht in die Reihenfolge der Bleihalogenide einreiht, da es schwerer löslich ist als die anderen. Bleihydroxyd scheint mit den Bleihaloïden komplexe Verbindungen einzugehen. Es setzt sich mit den Alkalihalogeniden bis zu einem durch die Löslichkeit des betr. Bleihalogenids beschränkten Grade zu Alkalihydrat und Bleihalogenid um (Inaug.-Diss. Breslau). H.D.

LABORATORIUMS-APPARATE.

Die Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. El. World and Engin. 38, 681—682 (1901). K. Norden. Verf. fasst seine Arbeit und andere über das Gleichrichten von Wechselströmen mit Hilfe von Aluminiumelektroden zusammen. Das Wichtigste ist bereits seiner Zeit in dieser Zeitschrift besprochen. H. D.

Das **Cadmium-Normalelement** von H. Tinsley (Electrician Lond. 47, 991—992, 1901) macht nicht den Eindruck grosser Haltbarkeit. Auf dem Boden einer gewöhnlichen Flasche liegt Cadmiumamalgam, durch einen Platindraht mit der Aussenwelt verbunden, darüber Cadmiumsulfat (wahrscheinlich feuchte Krystalle), darüber die Paste aus Cadmium- und Quecksilbersulfat. In letzterer liegt ein amalgamiertes Platinblech, ebenfalls mit Ableitung nach aussen. Das ganze ist mit Glaswolle, Kork und Marineleim geschlossen. Ref. glaubt nicht, dass die Paste über dem Cadmiumsulfat bei einigen Stössen liegen bleibt. Eine mit 1,8 Milli-Ampère aufgenommene Entladungskurve zeigt in den ersten zwölf Stunden einen tüchtigen Abfall der Stromstärke, den Verf. auf Widerstandsänderungen und Gasansammlungen zurückführt. Dann wird die Kurve allerdings konstant während weiterer zwölf Stunden. Der innere Widerstand soll 40 Ω betragen. H. D.

THEORIE DER STROMERZEUGUNG.

Ueber kathodische Polarisation und Bildung von Legierungen. A. Coehn und K. Dannenberg. Zeitschr. f. physikal. Chemie 38, 609—629 (1901). Dass an Quecksilberkathoden sich solche Metalle, welche mit dem Quecksilber Legierungen bilden, leichter abscheiden, als an anderen, mit denen sie keine Legierungen bilden, ist eine bekannte Thatsache. Dass diese Erscheinung nicht an flüssige Metallelektroden, wie Quecksilber bei der wässerigen Elektrolyse oder Blei bei der feuerflüssigen Elektrolyse der Alkalisalze gebunden ist, lässt sich voraussehen, es fragte sich aber, ob die Herabsetzung der Abscheidungsspannung in solchen Fällen messbar ist, da die Legierungsbildung durch die schlechte Durchdringungsfähigkeit der Metalle durcheinander nur eine äusserst schwache sein kann. Coehn ist es gelungen, die Herabsetzungen der Abscheidungsspannung durch Bildung von Legierungen auch an festen Elektroden nachzuweisen. Von drei Reagenzgläsern, durch Kapillare zu einer ├┼┤-Form verbunden, enthält das mittlere das Kathodenmetall in Form einer Spitze, das eine seitliche eine Platinanode (Blech), das andere eine Wasserstoff- oder Sauerstoff-Elektrode. Zwischen den beiden ersteren Elektroden wurde ein Strom von von Messung zu Messung steigender Spannung angelegt, eine Minute abgewartet, das Galvanometer des Stromes abgelesen und die E. M. K. zwischen Spitze und Wasserstoffelektrode gemessen.

Die Resultate sind an folgenden Kurven zu ersehen, deren Abscissen Volt, deren Ordinaten Ampère bedeuten. Die Knickpunkte zeigen die Abscheidungsspannungen. Das Kathodenmaterial ist den Kurven beigeschrieben.

Zink bildet also wahrscheinlich mit Platin eine Legierung. Dieser Vorgang hat eine freie Energie, entsprechend etwa 0,02 Volt; die Platin-Zinklegierung ist aus der Elektrolyse bekannt. Die Platinschalen werden bekanntlich durch Zinkniederschlag angegriffen. Die Quecksilber-Zinklegierung hat nach diesen Versuchen eine freie Bildungsenergie von 0,15 Volt. Cadmium legiert sich nicht mit Platin, leicht aber mit Quecksilber. Freie Legierungsenergie 0,12 Volt. Eisen hat

eine sehr wenig verschiedene Ausscheidungsspannung auf Platin und Quecksilber, es legiert sich ja auch sehr schwer mit Quecksilber. Erniedrigung etwa 0,02 Volt. — Kupfer. Die Abscheidungsspannungen sind:

	an Platin und Gold	an *Hg*	Differenz
von *Cu*˙	0,59	0,55	0,04,
„ *Cu*˙˙	0,71	0,63	0,08.

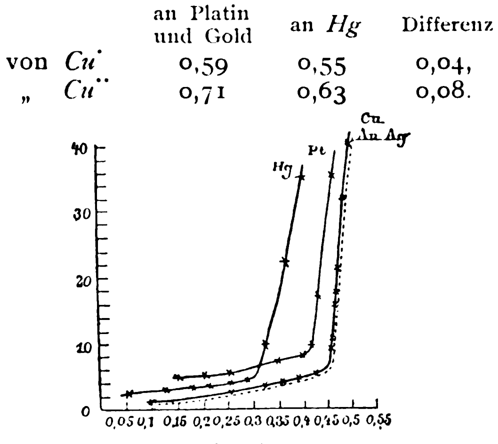


Fig. 387.
Zink in Zinkatlösung.

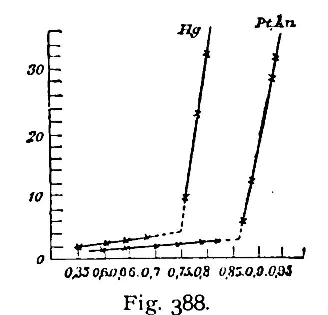


Fig. 388.
Cadmium in der Lösung eines komplexen Cadmiumsalzes.

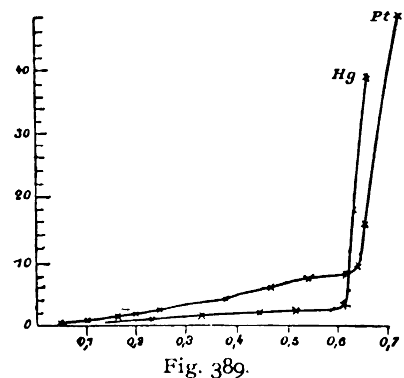


Fig. 389.
Eisen aus Eisenammoniumoxalat-Lösung.

Da die Konzentrationsverhältnisse in den beiden Lösungen nicht bekannt sind, ist auf die Differenz der Legierungsenergie zwischen *Cu*˙˙ und *Cu*˙ nichts zu geben. Silber legiert sich nicht mit *Pt* und *Pd*, wohl aber mit Gold. Die Abscheidungsspannung ist an Gold 0,04 Volt kleiner als an jenen. Quecksilber hat wieder zwei Abscheidungsspannungen, für *Hg*˙˙ und *Hg*˙ — *Hg*˙. Nach Neumann sollte der Zersetzungspunkt des Quecksilbers aus Merkurisalz bei 0,39 Volt liegen. Verf. fand ihn am Platin schon erniedrigt, bei 0,31, noch niedriger an Palladium, und am Gold stark erniedrigt; was aus der leichten Amalgamationsfähigkeit des Goldes vorauszusagen war. Dass die Neigung zur Amalgambildung mit der

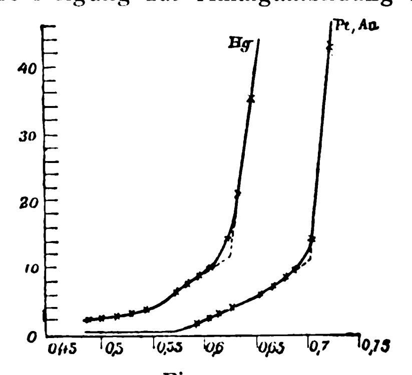


Fig. 390.
Kupfer aus $^1/_1$ $CuSO_4$ + 0,95 n. H_2SO_4.

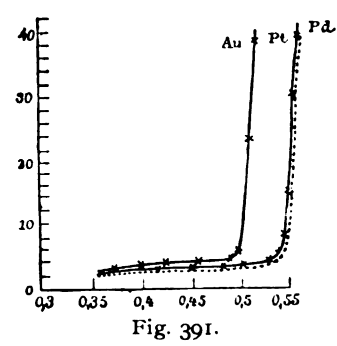


Fig. 391.
Silber aus Kaliumsilbercyanid.

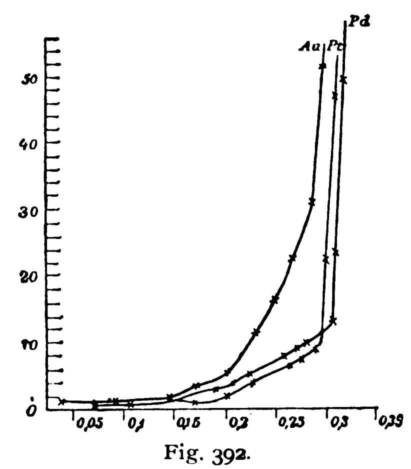


Fig. 392.
Quecksilber in 0,01 n. $Hg(NO_3)_2$ + + 1,12 mm HNO_3.

Erniedrigung der Abscheidungsspannung infolge Anwendung von Quecksilberkathoden parallel geht, zeigt folgende Zusammenstellung:

Zn	*Cd*	*Ag*	*Cu*	*Fe*
0,15	0,12	0,09	0,08	0,02 Volt.

Wasserstoff. Dass die in Form von Bläschen sichtbare Wasserstoffabscheidung an verschie-

denen Metallen bei verschiedenen Spannungen stattfindet, hat Caspari gezeigt (siehe diese Zeitschrift **6**, 37 [1899]). Verf. machte die ganz überraschende Beobachtung, dass dies auch bei den durch Kurvenaufnahmen erhaltenen Zersetzungspunkten der Fall sei, und zwar erhielt er folgende Entladungspotentiale des Wasserstoffes an den verschiedenen Metallen, übereinstimmend aus H_2SO_4- und KOH-Lösung, natürlich bezogen auf eine Platin-Wasserstoffelektrode in derselben Lösung als Nullpunkt.

Kathodenmaterial	Entladungspotential aus Schwefelsäure	Entladungspotential aus Kalilauge	Bläschenbildung nach Caspari
Pd	— 0,26	— 0,24	+ 0,46
Pt	± 0	± 0,02	+ 0,005
Fe	+ 0,03	—	+ 0,08
Au	+ 0,05	+ 0,07	+ 0,02
Ag	+ 0,07	+ 0,12	+ 0,15
Ni	+ 0,14	—	+ 0,21
Cu	+ 0,19	+ 0,19	+ 0,23
Al	+ 0,27	—	—
Pb	+ 0,36	—	+ 0,64
Hg	+ 0,44	+ 0,44	+ 0,78

Es ist also die von Caspari beobachtete Ueberspannung nicht allein auf Verzögerung der Gasentwicklung zurückzuführen. Wie zu erwarten war, ist das Entladungspotential des Wasserstoffes an Palladium sehr erniedrigt, weil Palladium leicht eine Wasserstofflegierung eingeht. Die Bläschenbildung an Palladium scheint sehr verzögert zu werden, durch welche Ursachen, ist nicht bekannt. Auch bei den anderen Metallen wird die Bläschenbildung zum Teil stark verzögert. Schliesst man in Analogie mit den anderen Versuchen, so würde aus der Reihe hervorgehen, dass Wasserstoff mit allen Metallen Legierungen bildet, wodurch das Entladungspotential des Wasserstoffs erniedrigt wird, dass also die Wasserstoffentladung an einem Metall, mit welchem es keine Legierung zu bilden im stande ist, viel höher liegt, als bisher angenommen wurde. Gegen Sauerstoff würde sich für ein solches Metall nicht der bisher angenommene Wert 1,08, sondern wahrscheinlich ein höherer Wert als am Quecksilber, also höher als 1,52 (1,08 + 0,44), ergeben.

Wie Glaser gefunden hat, giebt KOH einen zweiten kathodischen Zersetzungspunkt, der der Entladung von K-Ionen zugeschrieben wurde. Da Kalium leicht Amalgam bildet, war anzunehmen, dass der Zersetzungspunkt des K-Ions durch Anwendung einer Quecksilberkathode erheblich erniedrigt werde. Das ist nun nicht der Fall, denn der Verf. fand an den verschiedensten Elektroden Werte zwischen 0,22 und 0,24 Volt, Glaser fand an Platin 0,24 Volt. Verf. schliesst daraus, dass hier nicht ein K-Ion, sondern ein Kaliumwasserstoffion ausgeschieden wird. Genaue Beobachtungen der Quecksilberkathode zeigten von 0,24 Volt ab eine Gasentwicklung, die bei 0,44 Volt, wo nach obigen Versuchen an Hg Wasserstoff entladen wird, stürmisch wird. Verf. glaubt, dass die Kaliumwasserstoff-Legierung bei 0,24 Volt abgeschieden wird, dann aber sofort unter Wasserstoffentwicklung zerfällt. Dieser Zerfall zeigt, dass der Kaliumwasserstoff sich mit Hg nicht zu legieren vermag, so dass auch keine Entladungserniedrigung an Hg gegenüber der an Pt stattfindet.

Zur Bestimmung der Konstitution dieser Kaliumwasserstoff-Verbindung schlägt Verf einen von Nernst angegebenen Weg ein; die Konzentration der K_xH_y-Ionen variiert nach der Dissociationsformel

$$\frac{\text{Konzentr. der } K_xH_y\text{-Ionen}}{\text{Konzentr. des } H^{\cdot} \times \text{Konzentr. des } K^{\cdot}} = \text{konst.}$$

mit der Konzentration der H- und K-Ionen; mit der Konzentration der K_x-H_y-Ionen variiert aber auch die Abscheidungsspannung dieser Ionen gemäss der Nernstschen Formel. Durch Vereinigung dieser mit obiger Massenwirkungsformel findet man nun eine Gleichung, woraus sich die Abscheidungsspannung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Wasserstoff-, resp. Kalium-Ionenkonzentration berechnen lässt. Setzt man nun in die Gleichung für x und y nacheinander beliebige Zahlen (1, 2, 3 und 4) ein, so ergiebt die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der berechneten Abscheidungsspannung bei verschiedenen $H^{\cdot}$-, resp. $K^{\cdot}$-Ionen einen Anhalt für die Konstitution des Kaliumwasserstoffions.

Konzentration von $K^{\cdot}$	Konzentration von $H^{\cdot}$	Abscheidungsspannung gegen Sauerstoff: beob.	berechnet für KH_2	berechnet für KH	berechnet für K_2H	berechnet für K_2H_3
0,01	10^{-11}	1,352	1,3575	1,406	1,4544	1,377
0,1	10^{-11}	1,334	1,3382	1,377	1,4148	1,3538
1	10^{-11}	1,316	1,3189	1,348	1,3761	1,3306
1	10^{-12}	1,356	1,3576	1,377	1,3954	1,3654
1	10^{-13}	1,40	1,3963	1,406	1,4157	1,4002
2	10^{-14}	1,435	1,435	1,435	1,435	1,435

Der Wert für $K^{\cdot} = 2$ ist für die vier berechneten Reihen als Ausgangswert benutzt, die Zahlen geben an, welche Aenderung der für $K^{\cdot} = 2$ und $H^{\cdot} = 10^{-14}$ beobachtete Wert 1,435 Volt der Theorie nach erleiden müsste bei Veränderung der $H^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Konzentrationen, wenn die darüber stehende Konstitutionsformel richtig wäre. Die Uebereinstimmung mit der beobachteten und für KH_2 berechneten Aenderung macht wahrscheinlich, dass KH_2 das betreffende Ion ist.

Aehnlich wie beim K dürfte es auch beim Na sein, so dass der von Glaser beobachtete Entladungswert einem Natriumwasserstoffion entspricht. Auch Ammoniaklösungen wahren in dieser Beziehung ihre Analogie mit den Alkalisalzlösungen vollkommen. NH_4Cl gab bei 0,16 Volt einen Knick mit schwacher Wasserstoff-

entwicklung, bei 0,44 Volt erst stürmische Wasserstoffentwicklung. Das bei 0,16 abgeschiedene Ammoniumwasserstoffion zerfällt sofort in amalgambildendes NH_4 und H. H. D.

Ueber die Abhängigkeit der elektrolytischen Ueberführung und der elektromotorischen Kraft reversibler Elemente von physikalischen Einflüssen. R. Gans. Ann. der Physik **6**, 315—330 (1901). Da es schwierig ist, die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen vom Druck und von der Temperatur experimentell zu bestimmen, so schlägt Verf. den Umweg ein, dass er die Abhängigkeit der elektromotorischen Kräfte von Elementen mit und ohne Ueberführung von den physikalischen Bedingungen experimentell bestimmt und daraus die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen von denselben Bedingungen berechnet. Er unterscheidet vier Arten von thermodynamisch reversiblen Elementen. Mit Element I. Art bezeichnet er Konzentrationsketten mit in Bezug auf das Kation umkehrbaren Elektroden mit Ueberführung

$$Zn \mid \underset{c_1}{ZnSO_4} - \underset{c_2}{ZnSO_4} \mid Zn,$$

mit Element II. Art dasselbe mit in Bezug auf das Anion umkehrbaren Elektroden

$$Hg \mid \underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4} - \underset{c_1}{ZnSO_4} - \underset{c_2}{ZnSO_4} - \underset{\text{fest}}{Hg_2SO_4} \mid Hg.$$

Elemente III. Art sind denjenigen I. Art gleich, aber ohne Ueberführung

$$Zn \mid \underset{c_1}{ZnCl_2} - HgCl_2 \mid Hg \mid Hg_2Cl_2 - \underset{c_2}{ZnCl_2} \mid Zn,$$

Elemente IV. Art sind solche nach dem Typus des Daniell-Elementes

$$Zn \mid ZnSO_4 - CuSO_4 \mid Cu.$$

Im allgemeinen findet man die Abhängigkeit der Ueberführung von irgend einem physikalischen Parameter x aus der Gleichung

$$1. \qquad \frac{dk}{dx} = \frac{\frac{dE'}{dx} - k\frac{dE}{dx}}{E},$$

worin E' die elektromotorische Kraft des Elementes III. Art, E diejenige des Elementes I. Art ist. k ist $\frac{de}{ds}$, worin ds die auf der verdünnteren Seite hinzugekommene Salzmenge ist, wenn die Elektrizitätsmenge de in dem Sinne des arbeitenden Elementes hindurchgeflossen ist. k ist also für Element I. Art $= \frac{1}{n-1}$, bei Elementen II. Art $\frac{1}{n}$, bei denjenigen III. und IV. Art ist $k = 1$. Für die Bestimmung der Abhängigkeit vom Druck wurden Zinksulfat-Konzentrationsketten gemessen, mit Amalgam als Elektrode, in einer Cailletetschen Pumpe bei 18⁰.

Ueberdruck p in Atm.	E in 0,001 Volt	$\frac{\Delta E}{\Delta p}$ in $\frac{0{,}001 \text{ Volt}}{100 \text{ Atm.}}$
0	16,44	
		0,23
150	16,79	
		0,23
300	17,13	
		0,22
450	17,46	
		0,20
300	17,16	
		0,21
150	16,84	
		0,22
0	16,51	

Demnach ergiebt sich die Formel

$$E = 0{,}01644\ (1 + 0{,}000134\ p)\ \text{Volt}.$$

Verf. vereinfacht die Formel 1 für ihre Anwendung auf diesen Fall und erhält

$$1 - n = 0{,}699\ (1 + 0{,}00012\ p)$$

und

$$\frac{d \log \frac{v}{u+v}}{dp} = 0{,}00012,$$

während Fink gefunden hat (Wied. Ann. **26**, 481 [1885])

$$\frac{d \log \lambda}{dp} = 0{,}02,$$

woraus Verf. schliesst, dass die relative Aenderung der Ionenbeweglichkeiten u und v mit dem Druck in gleichem Sinne und ziemlich gleicher Grösse erfolgt.

Piesch (Ber. d. Akad. Wien **103**, 784 [1894]) hat jedoch eine grössere Zahl für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit λ vom Druck p gefunden. Eine Kontrolle durch Messung an Ketten II. Art gelang Verf. nicht.

Für die Abhängigkeit der Ueberführung von der Temperatur hat Verf. keine experimentellen Daten gebracht. Aus seinen Berechnungen sei nur hervorgehoben, dass er die Helmholtzsche Gleichung für den Fall aufstellt, dass sich die Ueberführungszahl mit der Temperatur T ändert. Ist q die Wärmetönung, wenn ein Aequivalent im Element umgesetzt ist, und E die elektromotorische Kraft, so lautet die vollständige Helmholtzsche Formel

$$E - T\frac{dE}{dT} - ET\frac{d \log k}{dT} = q.$$

H. D.

PATENTNACHRICHTEN

für die elektrochemische und elektrometallurgische Technik.

Oesterreich.

Patentaufgebote.

Boehringer & Söhne, Waldhof, Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. Kl. 12e vom 1. 2. 01.

Goldstein, Berlin, Elektrische Sammelbatterie. Kl. 21b vom 10. 3. 00.

Weininger und Löwenbein, Wien, Elektrischer, selbstthätig wirkender Temperaturregler. Kl. 36c vom 29. 3. 00.

Morani, Rom, Ausgestaltung von elektrischen Oefen. Kl. 40b vom 2. 7. 00.

Simonis und Lanz, Tachau, Positive Elektrodenplatte. Kl. 21b vom 28. 10. 99.

Jungner, Stockholm, Verfahren zur Herstellung negativer Elektroden für Akkumulatoren mit unveränderlichem Elektrolyten. Kl. 21b vom 16. 3. 00.

Société des Piles Électriques, Paris, Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. Kl. 40b vom 24. 5. 00.

Engels, Essen a. R., Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. Kl. 12a vom 31. 12. 00.

Sächsische Accumulatoren-Werke, A.-G., Dresden, Formationsverfahren zur Herstellung von positiven Blei-Elektrodenplatten ohne Pastung. Kl. 21b vom 8. 10. 00.

— Formationsverfahren für metallische Elektrodenplatten. Kl. 21b vom 8. 10. 00.

Société Electrique Hydra, E. Meyer & Co., Paris, Trockenelement. Kl. 21b vom 24. 7. 00.

Erggelet, Wien, Verfahren zur Gewinnung von Zink aus Zinkblende oder zinkhaltigen Hüttenprodukten. Kl. 40b vom 6. 12. 99.

Pradon, Paris, Elektrischer Ofen. Kl. 40b vom 3. 3. 00.

Müller, Hagen, Verfahren zur Herstellung von negativen Polelektroden für elektrische Sammler. Kl. 21b vom 30. 3. 99.

Kellner, Wien, Ausgestaltung an Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metall-Legierungen. Kl. 40c vom 6. 4. 00.

Barnard, Moline-Rock Island, Magnetischer Erzscheider. Kl. 1 vom 11. 12. 00.

Bellis und Leask, London, Elektrischer Heizapparat. Kl. 38e vom 24. 12. 00.

Meurant, Lüttich, Verfahren zum Ueberziehen von Metallen auf elektrolytischem Wege. Kl. 48a vom 24. 11. 00.

Opitz, Berlin, Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. Kl. 75c vom 27. 6. 00.

Patenterteilungen.

U bedeutet: Umwandlung des früheren Privilegiums in ein Patent.

Levy, Berlin, Elektrische Widerstände, die auf Metallplatten durch Emaille oder dergl. befestigt sind. Kl. 21h. Nr. 4226 vom 15. 12. 00.

Schuckert, Nürnberg, Elektrischer Schmelzofen. Kl. 40b. Nr. 4264 vom 1. 2. 01; Zusatz zum Patent Nr. 1484.

— Elektrischer Schmelzofen. Kl. 40b. Nr. 4265 vom 1. 2. 01.

Kellner, Wien, Diaphragma für elektrolytische Apparate. Kl. 75c. Nr. 4372 vom 15. 2. 01.

Haas, Aue, Cirkulationsanordnung für elektrolytische Apparate. Kl. 75c. Nr. 4371 vom 15. 2. 01.

Société des inventions Jan Szczepanik & Co., Wien, Verfahren zur Herstellung von Metallpatronen für elektrische Webemaschinen mittels Photographie. Kl. 47a. Nr. 4609 vom 1. 12. 00.

Beckmann, Witten, Verfahren zur Herstellung von Bleisuperoxyd, besonders als haltbarer Superoxyd-Ueberzug für elektrische Sammler. Kl. 21b. Nr. 4943 vom 1. 4. 01.

Elmores German und Austro-Hungarian Metal Co., London, und Preschlin, Schladern, Kathoden-Antrieb. Kl. 48a. Nr. 4947 vom 15. 4. 01.

Wilson, Putney, Verfahren und Apparat zum Ueberziehen von Metallen oder Metall-Legierungen auf elektrolytischem Wege. Kl. 48a. Nr. 4957 vom 1. 4. 01.

Schoop, Wildsee, Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. Kl. 75c. Nr. 4917 vom 15. 7. 00.

Gysinge Aktiebolag, Elektrischer Ofen. Kl. 36e. Nr. 5049 vom 1. 5. 01.

Quintaine, Argenteuil, Verfahren zum Ausfällen von chemisch reinem Zinn auf elektrolytischem Wege. Kl. 48a. Nr. 4966 vom 1. 4. 01.

Relin und Rosier, Levallois-Perret, Sammlerelektroden. Kl. 21b. Nr. 5153 vom 1. 5. 01.

Behrend, Frankfurt a. M., Isolationsplatte für Sammlerelektroden. Kl. 21b. Nr. 5154 vom 1. 5. 01.

Stendebach, Leipzig, und Reitz, Tachau, Verfahren zur Herstellung hochporöser Füllmasse in Masseplatten. Kl. 21b. Nr. 5156 vom 1. 4. 01.

Nodon und Bretoneau, Paris, Verfahren zum Imprägnieren von Faserstoffen unter Anwendung des elektrischen Stromes. Kl. 38d. Nr. 5124 vom 1. 4. 01.

Mayer, Kalk, und Pohl, Cassel, Verfahren zur Herstellung von Kohle für elektrische, elektrochemische und andere Zwecke. Kl. 21f. Nr. 5481 vom 15. 10. 00.

Morani, Rom, Ausgestaltung an elektrischen Oefen. Kl. 40b. Nr. 5483 vom 15. 5. 01.

Société E. Giraud & Co., Doulaincourt, Vorrichtung zum elektrischen Schweissen von Kettengliedern. Kl. 49b. Nr. 5529 vom 1. 5. 01.

Boehringer & Söhne, Waldhof, Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. Kl. 12e. Nr. 5650 vom 15. 5. 01.

Erggelet, Wien, Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mittels Chromsäure im elektrischen Bade. Kl. 12e. Nr. 5658 vom 15. 4. 01.

Société des Piles Électriques, Paris, Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. Kl. 40b. Nr. 5689 vom 1. 7. 01.

Pradon, Paris, Elektrischer Ofen. Kl. 40b. Nr. 5825 vom 15. 7. 01.

NEUE BÜCHER.

Grundlinien der anorganischen Chemie. Von W. Ostwald. XX und 795 Seiten mit 122 Textfiguren. Preis gebunden in Leinwand 16 Mk., in Halbfranz 18 Mk. Verlag von W. Engelmann, Leipzig. 1900.

Wenn auch ein grosser Teil unserer Leser dieses leider sehr verspäteten Hinweises auf das vorliegende Buch heute nicht mehr bedürfen wird, so sei eine Besprechung hiermit doch noch nachgeholt.

Nachdem die physikalische Chemie sich seit etwa $1^1/_2$ Jahrzehnten als eine fast abgesonderte Wissenschaft entwickelt hat, die von seiten der Chemie mit einer meist wohl auf mangelnder Bekanntschaft beruhenden zurückhaltenden Achtung behandelt wurde, so beginnt erfreulicherweise in letzter Zeit das aktive Interesse für die angesammelten Schätze physikochemischer Erkenntnis seitens der Chemie zwecks nutzbringender Verwertung

sich Bahn zu brechen, und die Reihe physikalisch-chemisch infizierter Chemiker ist nicht zum Schaden ihrer Arbeiten in ständigem Wachsen begriffen. Die Zeiten sind nahezu überwunden, wo Wage und allenfalls Luftpumpe die einzig geduldeten physikalischen Eindringlinge im Reiche der reinen Chemie waren. Die Notwendigkeit der Verquickung von Chemie und physikalischer Chemie liegt sowohl im Interesse der einen wie der anderen, sei es zur Beschaffung geeigneter Untersuchungsobjekte, oder zur Sichtung des schier zur Unübersichtlichkeit angewachsenen Thatsachenmaterials. Der Nutzen und das Bedürfnis in letzterer Hinsicht tritt namentlich auf dem Gebiete der anorganischen Chemie zu Tage, wo das theoretische Band der Valenzlehre, welches die organische Chemie zusammenhält, ohne Willkürlichkeiten und Künsteleien gänzlich versagt. Es ist deshalb mit Freude zu begrüssen, dass ein so berufener Lehrer, wie Ostwald, in dem vorliegenden Werke den ersten Versuch durchgeführt hat, die modernen Gesetze der physikalischen Chemie in einen Unterrichtsgang der anorganischen Chemie zu verweben.

Hiermit sind notwendigerweise zwei Folgen verbunden:

Die erste, ein Anwachsen des zu verarbeitenden Stoffes durch die aufzunehmenden physikochemischen Gesetze, bedingt die Zwangslage für den durch Zeit oder Raum beschränkten Unterrichtskursus, an Stelle der neuen Gesetze auf manche Einzelheiten an empirischem Material zu verzichten, die früher Platz finden konnten. Man wird diesen Verlust dem Gewinn gegenüber nicht hoch anschlagen dürfen, besonders wenn man bedenkt, dass eine Vollständigkeit bezüglich der Einzelheiten sich hier doch von selbst verbietet, dagegen die Kenntnis allgemeiner Gesetze die Kapazität des Schülers für Einzelheiten steigert.

Die zweite Folge besteht in höheren Ansprüchen an die geistige Qualität des Lernenden. Auch dies ist kein Bedenken, denn „es wächst der Mensch mit seinen grössern Zwecken“.

Der Lehrgang Ostwalds ist rein induktiv, indem nach dem Vorgange Bunsens vor der regelmässigen Beschreibung der Stoffe und ihrer Umwandlungen zunächst eine kursorische Uebersicht der im täglichen Leben begegnenden chemischen Verhältnisse gegeben wird, nachdem als Einleitung die chemischen Grundbegriffe festgestellt sind. Die allgemeinen Gesetze werden stets an dem ersten Beispiel entwickelt, welches sich im Lehrgang darbietet, und es wird durchweg vermieden, wie dies für einen wirklich systematischen Gang auch erforderlich ist, die Kenntnis von anderem als dem Vorausgegangenen vorauszusetzen.

Von besonderem Interesse ist der einleitende Teil, der die originelle Auffassungsweise des Verf. am deutlichsten wiederspiegelt: neben vielem, was ungeteilten Beifall finden wird, bethätigt sich hier jedoch eine Abneigung gegen die Anwendung hypothetischer Anschauungsbilder, wie der Atome und Molekeln, deren Zweckmässigkeit und Fruchtbarkeit die Wissenschaft im weitesten Umfange erwiesen hat. Und gerade für den Unterricht erscheint die Anwendung von Hypothesen zur Förderung der Anschaulichkeit und Verknüpfung der Thatsachen wertvoller, als ihre Hintansetzung der fast trivialen Wahrheit zu Liebe, dass hypothetische Erklärungen nicht beanspruchen können, absolut richtig zu sein. Das ist jedoch Ansichtssache, und man muss der Darstellungskunst des Verf. einräumen, dass sie die Klippe der Unanschaulichkeit besser als zu erwarten umschifft hat. In einem gewissen Gegensatz zu der Sparsamkeit in Hypothesen steht jedoch die Aufnahme des Begriffes der Metastabilität (S. 495), deren Unterschied gegen die Labilität bisher vergeblich gesucht worden ist: ein chemisch labiles Gebilde, welches z. B. mechanische Erschütterungen verträgt, ohne aus diesem „metastabilen“ Gleichgewicht zu geraten, ist doch absolut vergleichbar mit einem mechanisch labilen Gleichgewicht, welchem man ohne Störung thermische, elektrische, magnetische Erschütterungen zumuten kann.

In dem einleitenden Teile sind zwei Verdeutschungen für die üblichen und international verstandenen Bezeichnungen „spezifisches Volum“ und „Aggregatzustand“ mit „Räumlichkeit“ und „Formart“ eingeführt; man wird über die Zweckmässigkeit hiervon streiten können.

Was die spezielle Behandlung des Stoffes angeht, so findet man, wie zu erwarten, an empirischem Thatsachenmaterial natürlich weniger als in anderen Büchern des Umfanges, man darf aber — wenn auch die Ansichten darüber auseinandergehen werden — die Auswahl in dieser Hinsicht als sehr wohlgelungen bezeichnen; auch eine grosse Reihe technisch interessanter Fragen ist in äusserst anregender Weise behandelt (siehe z. B. S. 566 Porzellan). Dass man die interessantesten physikalischen Eigenschaften viel vollständiger als üblich erfährt, und überhaupt in Bezug auf Fragen, wie Hydrolyse, Dampfdruckverhältnisse, Dissociation, Existenzbedingungen der Salzhydrate, die zuverlässigste Auskunft erhält, ist von vornherein selbstverständlich.

Einige thatsächliche Fehler, die dem Referenten aufgefallen sind, seien berichtigt; S. 278: die primären Salze des Schwefelwasserstoffs reagieren nicht neutral, sondern stark basisch, aus dem gleichen Grunde, der S. 467 bei den Bicarbonaten richtig angeführt ist; S. 49: Sauerstoffgas erscheint auch in dicksten Schichten nicht blau, sondern farblos, wie die weisse Farbe des Lichts der Himmelskörper zeigt; die Farbe des blauen Himmelslichts, die zu dem Irrtum Anlass gegeben haben dürfte, hat ganz andere Gründe.

Es ist kein Zweifel, dass dies Buch einen Wendepunkt in der chemischen Litteratur bedeutet. Mag mancher auch im einzelnen nicht durchweg mit der Methode des Verf. übereinstimmen — und für Lehrmethoden giebt es ja überhaupt keine objektive Norm — so möchte der Referent doch der Ueberzeugung und Hoffnung Ausdruck geben, dass in nicht zu ferner Zukunft der Chemie-Unterricht überall sich im wesentlichen auf die Basis dieses Ostwaldschen Buches gehoben haben wird, sobald die persönlichen Fehden, die der Kampf des Neuen mit dem Alten unvermeidlich

mit sich bringt, vergessen oder begraben und der Wert der neuen Theorieen für die chemische Bildung ohne das Gefühl der Eifersucht objektiv diskutierbar sein werden. R. A.

Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Von J. H. van't Hoff. Erstes Heft: Die chemische Dynamik. Zweite Auflage. Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1901.

Von den drei Bänden dieser prächtigen Vorlesungen liegt der erste, drei Jahre nach seinem Erscheinen, bereits in zweiter Auflage vor und legt so Zeugnis dafür ab, welchen Beifall sich diese Darstellung der physikalischen Chemie von der Hand ihres Meisters errungen hat. In der That ist der Verfasser gerade in dem hier behandelten Teile nicht nur der Former, sondern auch der Schöpfer, und deshalb wie kein anderer im stande, sein Interpret zu sein, und der Leser findet sich ebenso durch die Originalität in der Behandlung des Stoffes, wie auch durch die interessante und scharfsinnige Anordnung gefesselt. Die beiden Hauptteile des Heftes behandeln „das chemische Gleichgewicht" und „die Reaktionsgeschwindigkeit". Wegen der kurzen Frist seit der ersten Auflage konnten die wichtigen Arbeiten Bodensteins leider im Texte nicht mehr berücksichtigt werden, so dass kein nennenswerter Unterschied von der ersten Auflage entstanden ist. Fortgelassen ist die Theorie von Mallard und Le Chatelier über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung in Gasen, einige Druckfehler und Ausdrücke sind korrigiert, einige andere allerdings, wie S. 223 „Dibromessigsäure" statt „Dibrombernsteinsäure" aus der ersten Auflage mit übergegangen. Doch dies sind Sonnenflecken.

Besser als jedes Wort der Empfehlung schmückt das Buch der Name seines Verfassers. R. A.

Lehrbuch der Elektrochemie. Von Sv. Arrhenius. Vom Verfasser durchgesehene und vermehrte deutsche Ausgabe. Aus dem Schwedischen übersetzt von H. Euler. Verlag von Quandt & Händel, Leipzig. 1901. Preis geh. 8 Mk., geb. 8,75 Mk.

Trotzdem unsere Litteratur bereits eine Reihe sehr guter Lehrbücher der Elektrochemie besitzt, darf doch das vorliegende Werk von der Hand des Begründers unserer Wissenschaft ein hervorragendes Interesse beanspruchen.

Das Buch unterscheidet sich von seinen Genossen schon in der Anlage dadurch, dass es die physikalisch-chemischen Fundamente der Dissociationstheorie, nämlich die van't Hoffsche Theorie der Lösungen, die Gesetze des Dampfdruckes und Gefrierpunktes, des chemischen Gleichgewichtes und der Reaktionsgeschwindigkeiten in aller Ausführlichkeit behandelt. Fünf von den 17 Kapiteln des Buches sind diesen Fragen gewidmet, nachdem in den zwei ersten die Grundbegriffe und die älteren elektrochemischen Anschauungen behandelt worden sind. Dann folgt die Darlegung des Inhaltes und der Folgerungen der Dissociationstheorie, worin besonders auf die Erörterung der Einwände gegen dieselbe hingewiesen sei. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Darlegung der Nernstschen Theorie der elektromotorischen Kräfte, und den Schluss bilden die Kapitel über Elektro-Analyse und elektrothermische Prozesse.

Man muss dem Verfasser und dem Uebersetzer Dank wissen, dass sie dies Werk dem deutschen Leserkreise zugänglich gemacht haben; denn es bedarf keiner besonderen Versicherung, dass diese authentische Darstellung unserer Wissenschaft inhaltlich vollkommen ist; es darf aber auch mit Genugthuung hinzugefügt werden, dass die lebendige und konkrete Form der Darlegungen, namentlich der fast dramatisch zu nennende Aufbau der Dissociationstheorie das Studium des Buches geradezu zu einem Vergnügen macht. R. A.

Die Entwicklung der Elektrotechnik zu ihrer gegenwärtigen Ausgestaltung. Für angehende Elektrotechniker und jedermann, der sich einen klaren Einblick in die gegenwärtige Gestaltung der Starkstrom-Elektrotechnik verschaffen will. Von Ludwig Klasen, Ingenieur und Herausgeber des Wiener Centralblattes für elektrotechnische Industrie. 107 Seiten mit 62 Abbildungen. Verlag von Spielhagen & Schurich, Wien. 1901.

Das Büchlein ist ein Abdruck eines in dem Wiener Centralblatt für elektrotechnische Industrie erschienenen Artikels, der die Leser der Zeitschrift, die mit den Grundlagen der Elektrotechnik nicht vertraut sind, in dieselbe einführen sollte. Hierdurch und durch den Titel ist die Tendenz des Buches gekennzeichnet. Da, wie der Verf. in der Vorrede richtig bemerkt, „gegenwärtig die Kenntnis der Elektrizitätsanwendung auch zur allgemeinen Bildung gehört", so wird das Buch auch manchem Laien willkommen sein, der diese Bildungslücke auszufüllen wünscht. H. D.

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 17. Bändchen. **Das Licht und die Farben.** Sechs Vorlesungen, gehalten im Volks-Hochschulverein München von Dr. Leo Graetz, Professor an der Universität München. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig. 1900. 150 Seiten mit 113 Abbildungen. Preis gebunden 2 Mk.

Wenngleich das praktische Interesse an der Lehre vom Licht und den Farben in der civilisierten Welt, durch fast alle Volksschichten gehend, seit Jahrhunderten gross war und nie erlöschen wird — spielen doch, abgesehen von dem hohen wissenschaftlichen Interesse, welches die Lehre vom Licht besitzt, das Licht und die Farben eine hervorragende Rolle in der kulturellen Welt, solange Wissenschaft und Kunst gedeiht —, und obgleich das Licht und die Farben gerade in jüngster Zeit auch für weitere Bevölkerungsschichten immer mehr an aktuellem Interesse gewinnen, seit die Reproduktion der uns von der Natur gebotenen Schönheiten nicht mehr nur von einer auserlesenen Schar ausgeübt wird, sondern durch die Ausbreitung der Photographie fast jedem ermöglicht wird, so findet man doch in den gebildeten Laien- und Künstlerkreisen oft



ganz falsche, noch öfter gar keine Vorstellungen von dem Wesen des Lichtes und der Farben. Es war deshalb eine dankenswerte Aufgabe, der sich der bekannte Verf. unterzog, für das Laienpublikum geniessbare Vorträge über dieses Thema zu halten und dieselben durch vorliegendes Büchlein dem deutschen Leserkreise zugänglich zu machen. Dass dieses wichtige Kapitel der Naturwissenschaften bisher im gebildeten Publikum so wenig Verständnis gefunden hat, ist wohl hauptsächlich dadurch verursacht, dass es eines der schwierigeren ist. Deshalb ist es auch schwer, eine keinerlei spezielle Kenntnisse voraussetzende Darstellung zu liefern, man darf jedoch konstatieren, dass diese Aufgabe dem Verf. in mustergültiger Weise gelungen ist. Er hat sechs Vorträge gehalten, mit vielen Experimenten, welch letztere in dem Buche durch eine grössere Anzahl gut gewählter Abbildungen ersetzt sind. Die Vorträge beschäftigen sich mit: 1. Geradlinige Ausbreitung, Zurückwerfung und Brechung des Lichtes; 2. Farbenzerstreuung, Farbenmischung, Spektra; 3. Interferenzen, Wellennatur des Lichtes, Lichtäther; 4. Einwände gegen die Wellentheorie, Beugungserscheinungen; 5. Ultrarote, ultraviolette Strahlen, Fluorescenz, Phosphorescenz, Photographie, Farbige Photographie; 6. Transversale Wellen, Doppelbrechung, Drehung, Elektrische Wellen. — Das Buch ist durchaus zu empfehlen. H. D.

KLEINERE MITTEILUNGEN.

Aus der am 1. Dezember d. J. abgehaltenen Hauptversammlung des grossen Vereins „Eisenhütte Oberschlesien“ dürfte auch für unseren Leserkreis nicht ohne Interesse sein eine Mitteilung des Geheimrat Professor Dr. Wedding-Berlin, wonach die Gründung eines internationalen siderochemischen Laboratoriums in Zürich unter Leitung des wohlbekannten Dr. Frhr. v. Jüptner gesichert ist und nahe bevorsteht. Die Aufgabe des Institutes soll darin bestehen, die analytischen Bestimmungen der Zusätze des Eisens einheitlich zu gestalten (da notorisch nach den verschiedensten Methoden niemals Uebereinstimmung der Resultate erzielt worden ist) und dadurch Material zu der wichtigen Frage zu beschaffen, wie die physikalischen Eigenschaften des Eisens von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig sind. R. A.

GESCHÄFTLICHE MITTEILUNGEN.

Die Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft Berlin sandte uns ihren **Geschäftsbericht** vom 1. Juli 1900 bis 30. Juni 1901. Gleichzeitig sandte sie uns einen Prospekt über **Elektrische Kommando-Apparate** nach dem Drehfeldfernzeiger-System.

G. Christ & Co. in Berlin sandte uns die Beschreibung eines von der Firma angefertigten **Laboratorium-Trockenschrankes** mit konstanter Temperatur von 105 oder 110°.

Elektrotechnische Messausstellung Leipzig, Oster-Vormesse und Oster-Hauptmesse 1902. Es ist ein Zusammenschluss der elektrotechnischen Aussteller beabsichtigt. Auskunft giebt R. Scheibe, Leipzig, Hohestrasse 15.

VEREINSNACHRICHTEN.

Deutsche Elektrochemische Gesellschaft.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind satzungsgemäss an den ersten Vorsitzenden, Herrn Professor Dr. van't Hoff, Charlottenburg, Uhlandstr. 2, zu richten; die Anmeldungen müssen von einem Mitglied der Gesellschaft befürwortet sein.

Zahlungen werden ausschliesslich an den Schatzmeister, Herrn Dr. Marquart, Bettenhausen-Cassel, erbeten.

Alle anderen geschäftlichen Mitteilungen wolle man an die Geschäftsstelle der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Leipzig, Mozartstr. 7, richten.

Die Versendung der Vereinszeitschrift geschieht durch die Verlagsbuchhandlung unter deren Verantwortlichkeit, und zwar nach dem Auslande unter Kreuzband, nach dem Inlande ohne solches, wie bei Tageszeitungen. Die Nachlieferung fehlender Nummern ist deshalb im Inlande möglichst bald bei der Bestell-Postanstalt nachzusuchen, ebenso ist diese — wie auch die Geschäftsstelle — von Adressenänderungen zu benachrichtigen. Etwaige weitere Mitteilungen über fehlende Hefte, insbesondere vom Auslande, sind an die Geschäftsstelle zu richten.

An die neu eintretenden Herren Mitglieder wird die Vereinszeitschrift erst nach Zahlung des Mitgliedbeitrages geliefert.

Anmeldungen für die Mitgliedschaft.

Gemäss § 3 der Satzungen werden hiermit die Namen der Herren, Firmen u. s. w., welche sich beim Vorstande für die Aufnahme gemeldet haben, veröffentlicht. Einspruch gegen die Aufnahme eines gemeldeten Mitgliedes ist innerhalb zweier Wochen (also bis zum 2. Januar einschliesslich) zu erheben.

Nr. 765. Perkin, Mollwo F., Dr., London S. E., 103 Borough Road; durch J. Steinhart.

„ 766. Kasperowicz, K., physikal. Institut der Universität Freiburg (Schweiz); durch R. Lorenz.

„ 767. Mocelewski, physikal. Institut d. Universität Freiburg (Schweiz); durch R. Lorenz.

„ 768. Dommerque, Ingenieur der Firma Friebelhorn, Olten (Schweiz); durch R. Lorenz.

Adressenänderung.

Nr. 627. Hammerschmidt, jetzt: Charlottenburg, Kaiser Friedrichstrasse 37a.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.



Personen-Register.

Die eingeklammerten Zahlen ( ) bedeuten Patentnachricht ohne besprechenden Text.

Sach-Register.





ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn
Prof. Dr. W. OSTWALD-Leipzig

herausgegeben von

Prof. Dr. W. NERNST-Göttingen
als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil

und

Prof. Dr. W. BORCHERS-Aachen
als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 6. 9. August 1900. VII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag; das vorwiegend für Abhandlungen bestimmte Heft eines jeden Monats im Umfange von drei Bogen; alle übrigen, vorwiegend für kürzere Mitteilungen bestimmten Wochenhefte von einem Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Kat. Nr. 8595), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Prof. Dr. W. Nernst, Göttingen, Bürgerstrasse 50, sonst an Prof. Dr. W. Borchers, Aachen, Ludwigsallee 15, einzusenden. — Alle Originalarbeiten bis zum Umfange von acht Spalten werden gut honoriert. Bei wesentlich längeren Abhandlungen behält sich die Verlagsbuchhandlung besondere Abmachungen vor. — Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des sechsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.



Elektrische Ofenanlagen

zur Darstellung von

Calcium-Carbid

liefert in jeder Grösse

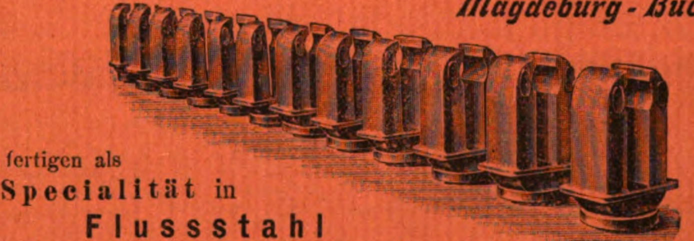
Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler

Frankfurt a. M.

(602)

Otto Gruson & Co.

Magdeburg-Buckau



fertigen als

Specialität in

Flussstahl

von höchster elektrischer Nutzwirkung

Magnetgestelle, Polgehäuse.



Die Wildsteiner Thon- und Chamottewaaren-Fabrik

Engelhardt Graf Wolkenstein in Wildstein bei Eger, Böhmen,

offerirt zu niedrigsten Preisen ihre in Fachkreisen gesuchten **Rohmaterialien,** wie: **Glashafen-** und **Ziegelthon, Capsel-** und **sandfreien hochfeuerfesten Caolin** für **Glas-, Chamotte-, Porzellan-, elektrische Beleuchtungskohlen-, Ofen-, Alaun-, Papier-** etc. **Fabriken,** sowie ihre bestbewährten Fabrikate, als: beiderseits gut glasirte **Steinzeugrohre, Kaminaufsätze, Pferdemuscheln, Futterbarren, Pflasterplatten, ff. Chamottesteine** nebst dazu gehörigem **Mörtel,** poröse und gewöhnliche **Mauerziegel, Strangdachfalzziegel, Muffelöfen, Drainageröhren** u. s. w., und liefert **Proben und Preislisten gratis und franko.** (658)

Elektrochemiker

mit vielseitiger Fabrikpraxis sucht Stellung. Gefl. Off. unter **Ech. 659** an die Exp. d. Ztg. in Halle a. S.



Verlag von **Wilhelm Knapp in Halle a. S.**

Mehrphasige

Elektrische Ströme

und

Wechselstrommotoren.

Von

Silvanus P. Thompson,

Direktor und Professor der Physik an der techn. Hochschule der Stadt und Gilden von London.

Autorisierte deutsche Uebersetzung von **K. Strecker.**

Mit 171 in den Text gedruckten Abbildungen und zwei Tafeln.

Preis 12 Mk.

Der elektrische Widerstand der Metalle.

Von

C. Liebenow.

Mit 9 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis 2,40 Mk.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Organ der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft.

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, besonders des Herrn
Prof. Dr. **W. OSTWALD**-Leipzig

herausgegeben von

Prof. Dr. **W. NERNST**-Göttingen als Redakteur für den wissenschaftlichen Teil und Prof. Dr. **W. BORCHERS**-Aachen als Redakteur für den technischen Teil.

Verlag von **WILHELM KNAPP** in Halle a. S.

Nr. 24. 13. Dezember 1900. VII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag; das vorwiegend für Abhandlungen bestimmte Heft eines jeden Monats im Umfange von drei Bogen; alle übrigen, vorwiegend für kürzere Mitteilungen bestimmten Wochenhefte von einem Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Ztgs.-Kat. Nr. 8595), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Manuskripte von Abhandlungen und kleineren Mitteilungen bittet man, wenn rein wissenschaftlich, an Prof. Dr. W. Nernst, Göttingen, Bürgerstrasse 50, sonst an Prof. Dr. W. Borchers, Aachen, Ludwigsallee 15, einzusenden. — Alle Originalarbeiten bis zum Umfange von acht Spalten werden gut honoriert. Bei wesentlich längeren Abhandlungen behält sich die Verlagsbuchhandlung besondere Abmachungen vor. — Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des vierundzwanzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.






G. Siebert
Platina
(640)
Hanau a. M.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. W. Borchers in Aachen. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. **R. ABEGG**-Breslau.

Verlag von **WILHELM KNAPP** in Halle a. S.

Nr. 47. 23. Mai 1901. **VII. Jahrgang.**

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8268), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Inhalt des siebenundvierzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlungen:

Dr. A. Kaufmann: Ueber den kathodischen Angriff des Eisens in Ammonnitratlösung und über ein neues Eisenoxyduloxyd (20. 5. 01). — Joh. Möller: Ueber die elektrolytische Reduktion des *o*-Nitroanthrachinon zu *o*-Amidoanthrachinon (20. 5. 01).



Elektrochemische
Apparate
für alle Systeme
in bekannter säure- und alkalifester Qualität
liefert
nach üblichen Formen od. unter Diskretion nach Spezialzeichnungen
das
Thonwaarenwerk Bettenhausen
in Cassel.
(722)



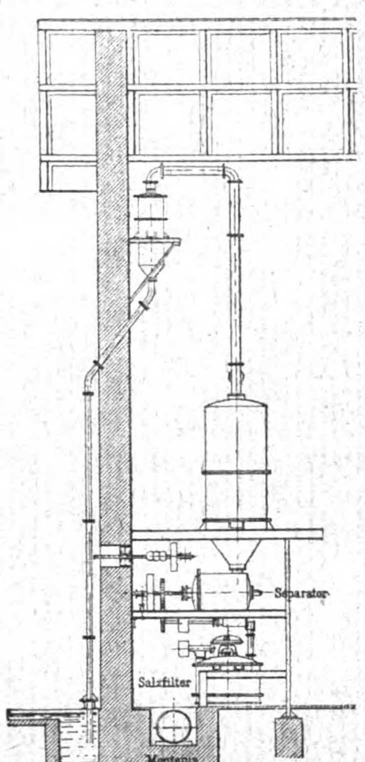
Kaehler
Martini



Patente
Gebrauchsmuster,
Warenzeichen,
Musterschutz,
Patentprozesse,
Gutachten besorgen
H.&W. PATAKY
BERLIN N.W. Luisenstr. 25
Gegründet 1882

Homogen verbleite Röhren in verschiedenen Dimensionen

liefert **Bleiindustrie-Act.-Ges., vorm. Jung & Lindig, Freiberg i. Sa.** (603 h)



Commandit-Gesellschaft
für den Bau von

Feuerungs-, Verdampf- u. Trockenanlagen

L. Kaufmann & Co., Aachen.

I. Vacuum-Verdampf-Anlagen.

System Kaufmann,
Ein-, Zwei-, Drei- und Vierfach-Verdampfer mit **kontinuirlicher Salzseparation.**

II. Verdampfer ganz in Gusseisen

bis 100 qm Heizfläche bei 2 m Durchmesser.
Einzig existirende Konstruktion,
mit und **ohne** kontinuirlicher Salzseparation zum Eindampfen von **kaustischen Laugen bis 60° Bé., Salmiak-, Salpeter- und Blutlaugensalz-Lösungen.**

*23 solcher Apparate im Betrieb. * * * * * 14 Apparate im Auftrag.*

Für fast alle elektrochemischen Betriebe des In- und Auslandes geliefert.
Im Ganzen 66 Anlagen mit 143 Vacuum-Apparaten im Betrieb, 8 Anlagen mit 33 Vacuum-Apparaten im Bau.

III. Centrifugal-Dünnschichtverdampfer D. R.-P. 106507.



IV. Armaturen für caustische Laugen, Nutsch-Filter, Schlammpumpen mit Saug-Schieber.

Uebernahme ganzer Fabrik-Anlagen. (653)

Chlorzink Ia.

chemisch rein, fest u. flüssig
(frei von Schwefelsäure, Kalk, Eisen und anderen Metallen), ferner

Phosphorsäure-anhydrit Ia.

chemisch rein, weiss u. trocken
(frei von Phosphor u. phosphoriger Säure) (663)
liefert als Spezialität

Th. Goldschmidt,
Chemische Fabrik,
Essen (Ruhr).

GANS & GOLDSCHMIDT

Berlin N., Elsasser Str. 8
Elektrotechnische Anstalt und mechanische Werkstätten.
Specialität: Elektr. Messinstrumente.

Nach den Modellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt:
Normal- und Präcisions-Widerstände.
Compensations-Apparate und Normal-Elemente.
Messbrücken.

(E. 719)

Präcisions-Volt- und Ampèremeter.
Aperiodische und astatische Galvanometer für Spiegel- und Zeigerablesung.
Condensatoren. — Technische Widerstände.
Technische Volt-, Ampère- und Wattmeter für jeden gangbaren Messbereich für Gleich- und Wechselstrom.
Transportable u. Montage-Galvanometer.

Physikalische Lehrmittel-Apparate.

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. **R. ABEGG**-Breslau.

Verlag von **WILHELM KNAPP** in Halle a. S.

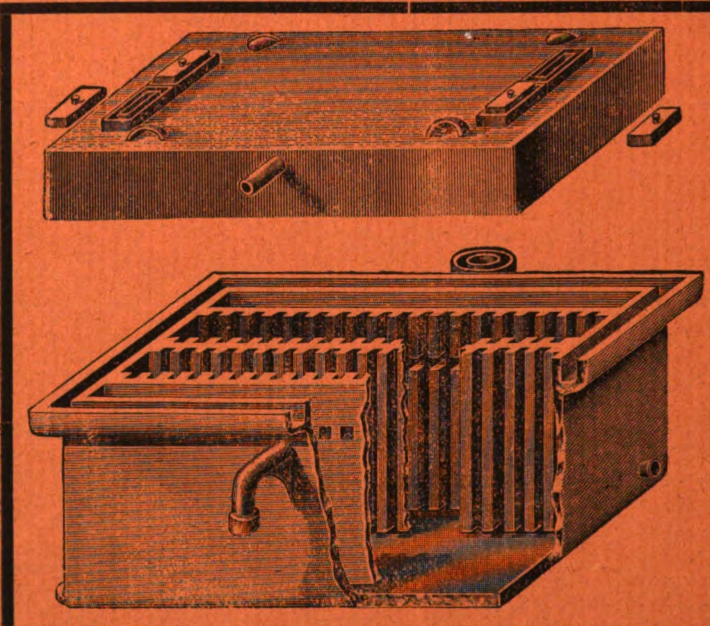
Nr. 59. 15. August 1901. VII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8268), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse für Manuskripte und Zusendungen an die Redaktion ist: Prof. Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche **auf den Manuskripten** oder **Korrekturbogen** nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Inhalt des neunundfünfzigsten Heftes.

Namen- und Sach-Register.




Digitized by Google

Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE.

Herausgegeben von der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft,

unter Leitung von

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau.

Verlag von WILHELM KNAPP in Halle a. S.

Nr. 78. 26. Dezember 1901. VII. Jahrgang.

Die Zeitschrift für Elektrochemie erscheint wöchentlich einmal an jedem Donnerstag im monatlichen Umfang von etwa 6 Bogen. Das Abonnement kostet vierteljährlich Mk. 4,—. Für Mitglieder der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft kostenfrei. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, die Post (Post-Zeitungs-Katalog Nr. 8185), sowie die Verlagsbuchhandlung von Wilhelm Knapp in Halle a. S., Mühlweg 19, entgegen; Inserate werden für die dreigespaltene Petitzeile mit 30 Pfg. berechnet. Bei Wiederholungen tritt Ermässigung ein.

Die Adresse für Manuskripte und Zusendungen an die Redaktion ist: Prof. Dr. R. Abegg, Breslau, Kaiser Wilhelmstrasse 70. Von Originalarbeiten werden, wenn andere Wünsche auf den Manuskripten oder Korrekturbogen nicht geäussert werden, den Herren Autoren 25 Sonderabdrücke zugestellt.

Bei der Redaktion eingegangene Abhandlung:

W. Pfanhauser jr.: Zinnschwamm und Zinnkrystall durch Elektrolyse (21. 12.).





Der Name Westinghouse ist eine Garantie.



Verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

